Experimental... über elektricität

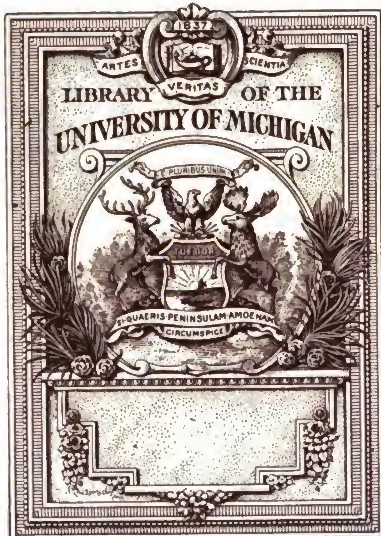
Michael Faraday, Arthur Oettingen, Johann ...

OSTWALD'S KLASSIKER
DER
EXAKTEN WISSENSCHAFTEN.

8. In Leinen gebunden.

Es sind bis jetzt erschienen aus den Gebieten der

Nr. 1. H. … –.80.
» 2. C. … Ver-
häl … - und
Ab … –.80.
» 7. F. … ausg.
vo…
» 10. F. … öme.
(18…
» 11. Ga… üb.
zw… Tag
m. … A.
v. …
» 12. I. … ert.
(10…
» 13. Co… mus.
(17… xtfig.
(88…
» 20. Ch… von
E. …
» 21. W. … ktro-
lys… ald.
(87…
» 23. — … 2 S.)
ℳ …
» 24. Gal… über
2 n… Text.
Au… tin-
ge…
» 25. — … Fig.
im … von
Oe…
» 31. Lan… …libus luminis, colorum et umbrae). (1760.) Deutsch herausg. v. E. Anding. Erstes Heft: Theil I und II. Mit 35 Fig. im Text. (135 S.) ℳ 2.—.
» 32. —— Zweites Heft: Theil III, IV und V. Mit 32 Figuren im Text. (112 S.) ℳ 1.60.
» 33. —— Drittes Heft: Theil VI und VII. — Anmerkungen. Mit 8 Figuren im Text. (172 S.) ℳ 2.50.
» 36. **F. Neumann,** Über ein allgemein. Princip der mathemat. Theorie inducirter elektr. Ströme. (1847.) Herausg. von C. Neumann. Mit 10 Fig. im Text. (96 S.) ℳ 1.50.
» 37. **S. Carnot,** Betrachtungen üb. d. bewegende Kraft d. Feuers und die zur Entwickelung dieser Kraft geeigneten Maschinen. (1824.) Übers. u. herausg. v. W. Ostwald. Mit 5 Fig. im Text. (72 S.) ℳ 1.20.



Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages.

Experimental-Untersuchungen

über

ELEKTRICITÄT

von

MICHAEL FARADAY.

(Aus den Philosoph. Transact. f. 1834.)

Herausgegeben

von

A. J. v. Oettingen.

VI. bis VIII. Reihe.

Mit 48 Figuren im Text.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1897.

3. Experimental-Untersuchungen über Elektricität

von

Michael Faraday.

[149]

Sechste Reihe.

(Philosoph. Transact. f. 1834. — Pogg. Ann. Band XXXIII.)

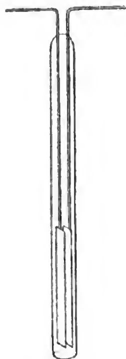
XII. Ueber das Vermögen der Metalle und anderer starrer Körper, Gase mit einander zu verbinden.

564. Der Folgerung gemäss, zu welcher ich in diesem Abschnitt gelangt bin, scheint derselbe vielleicht nicht geeignet, in eine Reihe von Untersuchungen über die Elektricität zu gehören, weil, so merkwürdig die Erscheinungen auch sind, die Kraft, welche sie erzeugt, nicht als elektrischen Ursprungs betrachtet wird, es sei denn, alle Anziehungen zwischen Theilchen hätten dieses subtile Agens zur gemeinschaftlichen Ursache. Allein, da die untersuchten Erscheinungen aus elektrischen Untersuchungen hervorgegangen sind, sie mit anderen von elektrischer Natur direct zusammenhängen, und bei einer sehr ausgedehnten Reihe von elektro-chemischen Zersetzungen (707) nothwendig verstanden und beachtet sein wollen, so habe ich mich vollkommen für berechtigt gehalten, sie hier auseinanderzusetzen.

565. Da ich glaube bewiesen zu haben (durch später (705) zu beschreibende Versuche), dass eine gewisse Menge von Elektricität eine beständige und bestimmte chemische Wirkung hervorbringt, welch eine Intensität sie auch haben mag, oder wie auch die Umstände bei ihrem Durchgang durch den zersetzt werdenden Körper oder die vollkommneren Leiter abgeändert sein mögen, [150] so bemühte ich mich, auf dieses Resultat ein neues Messwerkzeug zu construiren, welches wegen

seines Gebrauchs, wenigstens vorläufig, Volta-Elektrometer (739) genannt werden mag.

566. Im Laufe der Versuche, um dieses Instrument wirksam zu machen, beobachtete ich bisweilen zu meinem Erstaunen einen Verlust bei den aus den Wasserzersetzungen erhaltenen Gasen, und zuletzt ein wahres Verschwinden von Portionen, die entwickelt, aufgefangen und gemessen worden waren. Die Umstände dieses Verschwindens waren folgende. Eine Glasröhre, etwa 12 Zoll lang und 0,75 Zoll im Durchmesser haltend, besass an ihrem oberen Ende zwei hermetisch eingeschmolzene Platinpole. So weit diese Pole durch das Glas gingen, waren sie von Draht; inwendig endigten sie aber in Platten, welche mit Gold an die Drähte gelöthet waren (Fig. 1). Die Röhre war mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und in einem Becher voll derselben Säure umgekehrt. Durch Verbindung der Drähte mit einer Volta'schen Batterie war so viel Sauerstoff- und Wasserstoffgas entwickelt worden, dass vier Fünftel der Röhre oder 116 Theile der Skala davon eingenommen wurden. Bei Trennung der Röhre von der Batterie fing das Gasvolumen sogleich an abzunehmen; nach ungefähr fünf Stunden waren nur 13,5 Theile übrig und zuletzt verschwanden auch diese.


Fig. 1.

567. Durch verschiedene Versuche ergab sich, dass der Sauerstoff und Wasserstoff nicht entwichen oder absorbirt [**151**] waren, sich auch nicht in Folge einer ihnen unter diesen Umständen etwa eigenthümlichen Beschaffenheit, sondern durch eine von einem oder beiden Polen in der Röhre auf sie ausgeübte Wirkung zu Wasser verbunden hatten. Als die Pole, nachdem sie auf die verdünnte Schwefelsäure gewirkt hatten, von der Säule abgelöst und in getrennte Röhren, die ein Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas enthielten, eingeführt wurden, fand sich, dass der positive die Vereinigung der Gase bewirkte, der negative aber anscheinend nicht (588). Auch ward ermittelt, dass zwischen dem positiven Pol und Sauerstoff- oder Wasserstoffgas allein keine merkbare Wirkung stattfand.

568. Diese Erscheinungen führten zu dem Schluss, dass das Platin, nachdem es als positiver Pol der Volta'schen Säule gedient hat, die Fähigkeit besitze, Sauerstoff- und Wasser-

stoffgas in gewöhnlichen und selbst niedrigen Temperaturen mit einander zu verbinden. Diese Wirkung ist, so viel ich weiss, ganz neu und hat mich sogleich veranlasst, zu ermitteln, ob sie wirklich elektrischer Natur sei und in wie weit sie bei den elektro-chemischen Zersetzungen, welche im XIV. Abschnitt dieser Untersuchungen vorkommen, die Bestimmung der entwickelten Gasmengen stören würde.

569. Es wurden mehrere Platinplatten verfertigt (Fig. 2). Die Breite derselben betrug nahe 0,5 Zoll, die Länge 2,5 Zoll,



Fig. 2.

die Dicke bei einigen nicht mehr als $^1/_{600}$ Zoll, bei anderen $^1/_{200}$ Zoll und bei noch anderen $^1/_{70}$ Zoll. An jede war mittelst Gold ein 7 Zoll langer Platindraht angelöthet. Nun wurde eine Anzahl Glasröhren zubereitet; sie waren 9 bis 10 Zoll lang, inwendig von $^5/_8$ Zoll Durchmesser, an einem Ende hermetisch verschlossen und graduirt. In diese Röhren wurde über dem Wasser der pneumatischen Wanne ein Gemenge von zwei Volumen Wasserstoff- und einem Volumen Sauerstoffgas gebracht und dann eine der beschriebenen Platten, nachdem [152] sie eine gewisse Zeit lang mit dem positiven oder negativen Pol der Voltaschen Batterie verbunden gewesen oder anders zubereitet worden, durch das Wasser in das in der Röhre befindliche Gasgemenge eingeführt, darauf das Ganze in einem Glasbecher (Fig. 3) bei Seite gesetzt und länger oder kürzer stehen gelassen, damit der Vorgang beobachtet werden konnte.



Fig. 3.

570. Das folgende Resultat kann als Erläuterung der zu untersuchenden Erscheinungen dienen. Verdünnte Schwefelsäure von 1,336 spec. Gewicht wurde in eine Glasflasche gebracht, in welcher sich eine grosse Platinplatte befand, die mit dem negativen Ende einer mässig geladenen Volta'schen Batterie von vierzig Paaren vierzölliger Platten (mit Doppelplatten von Kupfer) verbunden

war. Eine der Platten (569) wurde darauf mit dem positiven Ende derselben Batterie verknüpft, auf fünf Minuten in die nämliche Flasche gebracht, alsdann von der Volta'schen Batterie getrennt, mit destillirtem Wasser abgewaschen und durch das Wasser der pneumatischen Wanne in die Röhre mit dem Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas gesteckt (569). Das Gasvolum begann sogleich sich zu vermindern, und zwar immer rascher und rascher, bis etwa drei Viertel des Gemenges verschwunden waren. Das obere Ende der Röhre wurde ganz warm und die Platte selbst so heiss, dass das Wasser kochte, als es an ihr hinaufstieg. In weniger als einer Minute waren anderthalb Kubikzoll der Gase verschwunden und durch die Kraft des Platins zu Wasser vereinigt.

571. Diese ausserordentliche Wirksamkeit, welche das Platin am positiven Pol der Säule erlangt, äussert sich schneller und kräftiger auf Sauerstoff und Wasserstoff als auf irgend ein anderes von mir geprüftes Gasgemenge. Ein Volum Salpetergas (nitrous gas) gemengt mit einem Volum Wasserstoffgas wurde in eine Röhre gebracht, mit einer Platinplatte, die vier Minuten lang in verdünnter [**153**] Schwefelsäure positiv gemacht worden war (570). Innerhalb einer Stunde zeigte sich keine merkliche Wirkung, und erst nach 36 Stunden war ungefähr ein Achtel des gesammten Volums verschwunden. Es hatte also eine Wirkung stattgefunden, aber eine sehr schwache.

572. Ein Gemenge von zwei Volumen Salpetergas und einem Volum Wasserstoffgas wurde mit einer ähnlich zubereiteten Platinplatte in eine Röhre gebracht (569. 570). Auch diesmal zeigte sich keine augenblickliche Wirkung; allein nach 36 Stunden war beinahe ein Viertel des Ganzen, d. h. etwa ein halber Kubikzoll, verschwunden. Beim Vergleiche mit einer anderen Röhre, welche dasselbe Gemenge ohne Platinplatte enthielt, ergab sich, dass nur ein Theil der Verringerung von dem Platin herrührte, der andere aber von Absorption; das Platin hatte also gewirkt, aber sehr langsam und schwach.

573. Ein Gemenge von einem Volum ölbildenden Gases und drei Volumen Sauerstoffgases wurde durch eine solche Platinplatte nicht afficirt, obwohl es mehrere Tage lang mit ihr stehen blieb (640. 641).

574. Auf ein Gemenge von zwei Volumen Kohlenoxydgases

und einem Volum Sauerstoffgases wirkte die zubereitete Platinplatte ebenfalls in mehreren Tagen nicht ein (645 u. ff.).

575. Ein Gemenge aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff wurde mit eben so zubereiteten Platinplatten (570) zu mehreren Versuchen benutzt. Es trat bald eine Volumverringerung ein; als aber nach 36 Stunden das Gas untersucht ward, fand sich, dass fast alles Chlor verschwunden war, und zwar mittelst Absorption, hauptsächlich im Wasser, und dass das ursprüngliche Volum des Wasserstoffgases unverändert geblieben war. Es hatte hier also keine Verbindung der Gase stattgefunden.

576. Zur Wirkung der zubereiteten Platten auf die Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff zurückkehrend (570), fand ich, dass deren Kraft, wiewohl in allen Fällen [**154**] allmählich abnehmend, doch eine gewisse, nach Umständen veränderliche Zeit anhielt. Wenn Röhren, welche Platten enthielten (569), mit frischen Portionen des Gemenges von Sauerstoff und Wasserstoff versehen wurden, nachdem die früheren Portionen verdichtet waren, so dauerte die Wirkung länger als dreissig Stunden, und in einigen Fällen konnte eine langsame Verbindung selbst noch nach achtzig Stunden wahrgenommen werden; allein die Fortdauer der Wirkung hing grösstentheils von der Reinheit der angewandten Gase ab (638).

577. Einige Platten (569) wurden vier Minuten lang in verdünnter Schwefelsäure von 1,336 specif. Gewicht positiv gemacht, darauf in destillirtem Wasser abgespült und nun zwei von ihnen in eine kleine und verschlossene Flasche gebracht, während die übrigen der Luft ausgesetzt blieben. Die in der abgeschlossenen Luftportion aufbewahrten Platten hatten ihre Kraft noch nach acht Tagen behalten, die der freien Atmosphäre ausgesetzten dieselbe aber innerhalb zwölf Stunden fast gänzlich verloren, in einigen Fällen, wo Luftzug stattfand, in noch viel kürzerer Zeit.

578. Es wurden nun Platten in Schwefelsäure von 1,336 spec. Gewicht fünf Minuten lang positiv gemacht. Eine derselben wurde, nach Trennung von der Batterie, acht Minuten lang in der nämlichen Säure gelassen; sie wirkte nun auf ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff mit anscheinend unverminderter Stärke. Andere wurden nach der Elektrisirung vierzig Stunden lang und noch andere gar acht Tage hindurch in einer ähnlichen Säure gelassen; dennoch bewirkten sie die

Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff eben so gut als die, welche unmittelbar nach der Elektrisirung angewandt worden waren.

579. In ähnlicher Weise wurde die Wirkung von Aetzkalilauge auf die Instandhaltung der Platinplatten geprüft. Nach vierzigstündiger Aufbewahrung in dieser Lösung [**155**] wirkten sie noch ausserordentlich gut auf Sauerstoff und Wasserstoff, und eine derselben bewirkte eine so rasche Verdichtung dieses Gasgemenges, dass sie sich stark erhitzte und ich erwartete, ihre Temperatur würde bis zum Glühen steigen.

580. Aehnlich zubereitete Platten (569), die auf vierzig Stunden in destillirtes Wasser gelegt worden, wirkten, als sie in ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff gebracht wurden, nur sehr langsam und schwach im Vergleich mit denen, die in Säure oder Alkali aufbewahrt worden waren. War jedoch die Menge des Wassers nur klein, so hatte ihr Vermögen nach drei bis vier Tagen nur eine sehr geringe Schwächung erlitten. Da das Wasser in einem Holzgefäss gestanden hatte, so wurde ein Theil desselben abermals in Glas destillirt; in diesem hielten sich die zubereiteten Platten eine längere Zeit. Zubereitete Platten wurden mit diesem Wasser in Röhren gebracht und darin verschlossen; einige von ihnen, nach 24 Tagen herausgenommen, zeigten sich sehr wirksam auf Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff; und selbst andere, die 53 Tage in dem Wasser gelassen worden, bewirkten noch die Verbindung der Gase. Die Röhren waren nur durch Korke verschlossen worden.

581. Der Act der Verbindung schien die Kraft der Platinplatte immer zu schwächen oder anscheinend zu erschöpfen. Wahr ist's, dass in den meisten, wenn nicht allen Fällen die anfangs unmerkliche Vereinigung der Gase allmählich an Schnelligkeit zunahm und zuweilen bis zur Explosion ging; wenn aber die letztere nicht eintrat, nahm die Schnelligkeit der Vereinigung ab und, obgleich frische Portionen vom Gasgemenge in die Röhren gebracht wurden, verlangsamte sich die Vereinigung immer mehr und hörte zuletzt ganz auf. Der erste Anwuchs in der Schnelligkeit der Vereinigung rührte her theils von dem Wasser, welches von der Platinplatte abfloss und eine innigere Berührung gestattete, theils aber von der Hitze, [**156**] welche im Fortgang der Verbindung entwickelt wurde (630). Allein ungeachtet der Wirkung dieser Ursachen trat immer eine Schwächung und zuletzt eine Ver-

nichtung der Kraft ein. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass, je reiner die der Wirkung der Platinplatte ausgesetzten Gase waren, desto länger auch die verbindende Kraft dieser Platte anhielt. Mit einem Gasgemenge, das aus reiner verdünnter Schwefelsäure an den Polen der Säule entwickelt war, dauerte sie am längsten, und mit Sauerstoff und Wasserstoff von vollkommener Reinheit würde sie wahrscheinlich ganz ungeschwächt geblieben sein.

582. Verschiedene Behandlungsweisen der Platinplatte, nachdem sie aufgehört hatte, den positiven Pol der Säule auszumachen, hatten einen sehr sonderbaren Einfluss auf deren Kraft. Eine Platte, die vier bis fünf Minuten lang in verdünnter Schwefelsäure von 1,336 spec. Gewicht als positiver Pol gedient hat, wird, wenn man sie, nach Abspülung in Wasser, in das Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff bringt, sehr gut wirken und in sechs bis sieben Minuten vielleicht anderthalb Kubikzoll von dem Gasgemenge verdichten; wenn man aber dieselbe Platte, statt sie bloss in destillirtem Wasser abzuspülen, zwölf bis fünfzehn Minuten lang darin liegen lässt, wird es selten fehlschlagen, dass sie bei Einführung in das Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff innerhalb einer oder zwei Minuten ins Glühen geräth und gewöhnlich das Gemenge verpufft. Manchmal verstrichen acht bis neun Minuten und bisweilen gar vierzig Minuten, ehe es zur Wirkung kam, und doch war Glühen und Verpuffen der Erfolg. Diese Wirkung rührt her von der Entfernung einer Portion Säure, die sonst sehr fest an der Platte haftet.

583. Manchmal wurden die Platinplatten (569), nachdem sie als positiver Pol der Säule gedient hatten, gewaschen, mit Filtrirpapier oder Leinwand abgetrocknet, wieder gewaschen und abermals abgetrocknet. Wenn sie [157] dann in das Knallgas gebracht wurden, wirkten sie anscheinend so, wie wenn sie durch diese Behandlung nicht verändert worden wären. Zuweilen wurden die Röhren, welche das Gasgemenge enthielten, auf einen Augenblick in der Luft geöffnet und die Platten trocken hineingebracht; allein es war kein merklicher Unterschied in der Wirkung wahrzunehmen, ausser dass dieselbe alsdann schleuniger begann.

584. Auch der Einfluss der Wärme auf die Wirkung der zubereiteten Platten wurde untersucht (595). Platten, welche innerhalb vier Minuten in verdünnter Schwefelsäure positiv gemacht worden waren, wurden in Wasser wohl abgewaschen

und in der Flamme einer Weingeistlampe roth geglüht. Dennoch wirkten sie nun sehr gut auf ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff. Andere Platten, die mittelst des Löthrohres stärker erhitzt worden waren, wirkten zwar auf jenes Gasgemenge, aber nicht so stark als die früheren. Es erhellt also hieraus, dass Hitze nicht die Kraft fortnimmt, welche das Platin als positiver Pol der Säule erlangt. Die bisweilige Verringerung der Kraft scheint immer auf andere Ursachen als die blosse Hitze zurückführbar zu sein. Wenn z. B. die Säure nicht gut von der Platte abgewaschen oder die angewandte Flamme russig war, oder der Alkohol in der Lampe ein wenig Säure enthielt, oder sich an dem Docht der Lampe ein Salz oder eine andere fremdartige Substanz befand, so wurde die Kraft der Platte rasch und stark verringert (634. 636).

585. Diese merkwürdige Eigenschaft wurde auf das Platin übertragen, es mochte nun als positiver Pol gedient haben in Schwefelsäure von 1,336 spec. Gewicht oder in einer bedeutend schwächeren oder stärkeren, und selbst in Vitriolöl. Mit gleichem Erfolge wurden auch angewandt: starke und verdünnte Salpetersäure, verdünnte Essigsäure, Lösungen von Wein-, Citronen- und Kleesäure. Bei Anwendung von Salzsäure erlangten die Platten [**158**] zwar auch die Fähigkeit zur Verdichtung des Knallgases, aber in schwächerem Grade.

586. Platten, welche in einer Lösung von Aetzkali positiv gemacht worden, zeigten keine merkliche Wirkung auf ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff. Andere Platten, die in einer Lösung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron positiv gemacht worden, zeigten sich zwar wirksam, aber nur in schwachem Grade.

587. Wurden die Platten in einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Natron, salpetersaurem, chlorsaurem, phosphorsaurem oder essigsaurem Kali oder schwefelsaurem Kupferoxyd innerhalb vier Minuten positiv gemacht und dann in Wasser abgewaschen, wirkten sie sehr leicht und kräftig auf ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff.

588. Zur Einsicht in die Ursache dieser Wirksamkeit des Platins war es nun sehr wichtig, zu bestimmen, ob bloss der positive Pol dieselbe hervorrufe (567), oder ob auch der negative Pol, bei Entfernung der die Wirkung störenden oder unterdrückenden Umstände, die nämliche Fähigkeit besitze. Zu dem Ende wurden drei Platten vier Minuten lang in ver-

dünnter Schwefelsäure von 1,336 spec. Gewicht *negativ* gemacht, in destillirtem Wasser abgewaschen und in ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff gebracht. Sie *alle wirkten*, wiewohl nicht so kräftig, wie im Fall sie positiv gemacht worden wären. Jede derselben verdichtete innerhalb 25 Minuten etwa $^5/_4$ Kubikzoll des Gasgemenges. Bei jeder Wiederholung des Versuchs wurde dasselbe Resultat erhalten, und wenn die Platten, vor der Einführung in das Gas (582), zehn bis zwölf Minuten in destillirtem Wasser gelegen hatten, ward die Wirkung um sehr vieles beschleunigt.

589. Wenn aber in der Säure eine metallische oder andere Substanz befindlich war, welche sich auf die negative Platte niederschlagen konnte, so verlor diese Platte ihre [**159**] Wirkung auf das Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff.

590. Diese Versuche führten zu der Vermuthung, dass die die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff bewirkende Kraft, welche einem Stücke Platin dadurch, dass man es zum positiven Pol einer Volta'schen Säule macht, eingeprägt werden kann, nicht wesentlich von der Wirkung der Säule abhänge, sondern von irgend einer Structur oder Anordnung der Theilchen, die es während der Verknüpfung mit der Säule erlange, die aber dem Platin *zu allen Zeiten* angehöre und sich *immer wirksam* zeige, sobald nur dessen Oberfläche *vollkommen rein* sei. Und wiewohl sich denken liess, dass das Platin, wenn es in Säuren den *positiven* Pol der Säule bildet, sich unter den für die Reinigung seiner Oberfläche wirksamsten Umständen befinde, so schien es doch nicht unmöglich, dass gewöhnliche Operationen dasselbe Resultat, wenn auch in minder ausgezeichnetem Grade, hervorbringen würden.

591. Demgemäss wurde eine Platinplatte (569) durch Reiben mit einem Kork, etwas Wasser und etwas Kohlenfeuerasche auf einer Glastafel gereinigt, gut gewaschen und darauf in ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff gebracht. Es fand sich, dass sie anfangs langsam und darauf rascher wirkte. In einer Stunde waren anderthalb Kubikzoll Gas verschwunden.

592. Andere Platten wurden mit gewöhnlichem Sandpapier und Wasser gereinigt, andere mit Kreide und Wasser, andere mit Schmirgel und Wasser, andere mit Manganhyperoxyd und Wasser und noch andere mit einem Stück Holzkohle und Wasser. Alle diese Platten bewirkten in Röhren mit einem

Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff die Vereinigung dieser Gase. Die Wirkung war keineswegs so kräftig wie bei Platten, die mit der Batterie in Verbindung gewesen waren; allein es verschwanden doch in Zeiträumen, die von 25 bis 80 oder 90 Minuten gingen, ein bis zwei Kubikzoll von den Gasen.

[**160**] 593. Platten, die mit einem Kork, mit Schmirgel und verdünnter Schwefelsäure gereinigt worden, zeigten sich noch besser wirkend. Um die Bedingungen zu vereinfachen, wurde der Kalk durch ein Stück Platinfolie ersetzt, und auch jetzt fand eine Wirkung statt. Darauf wurde die Säure fortgelassen und eine Kalilösung angewandt, allein Wirkung trat wie früher ein.

594. Diese Resultate sind mehr als hinreichend, zu zeigen, dass eine blosse mechanische Reinigung des Platins auf seiner Oberfläche genügt, dasselbe in den Stand zu setzen, seine Kraft zur Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in gewöhnlicher Temperatur auszuüben.

595. Ich versuchte nun, ob Wärme dem Platin diese Eigenschaft einprägen würde (584). Platten, welche auf ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff keine Wirkung hatten, wurden durch die mit dem Löthrohr angetriebene Flamme einer frisch gespeisten Weingeistlampe erhitzt und, nach dem Erkalten, in Röhren mit dem Knallgas gebracht. Sie wirkten anfangs langsam, verdichteten aber nach zwei bis drei Stunden fast das ganze Gasgemenge.

596. Eine etwa 1 Zoll breite und $2^3/_4$ Zoll lange Platinplatte, die zu keinem der vorhergehenden Versuche gebraucht worden war, wurde ein wenig gekrümmt, so dass sie in eine mit Wasserstoff und Sauerstoff gefüllte Röhre eintreten konnte, in welcher sie nun 13 Stunden lang gelassen wurde. Es hatte nicht die geringste Wirkung oder Gasverdichtung stattgefunden. Sie wurde nun auf der pneumatischen Wanne durch das Wasser aus dem Gasgemenge gezogen, mittelst Löthrohr und Weingeistlampe roth geglüht und darauf, nach dem Erkalten, wieder in dasselbe Gasgemenge gebracht. Im Laufe weniger Minuten konnte eine Abnahme der Gase bemerkt werden und nach 45 Minuten waren ungefähr $1^1/_4$ Kubikzoll verschwunden. Auch bei vielen anderen Versuchen erlangten Platinplatten, durch vorherige Erhitzung, das Vermögen, Sauerstoff und Wasserstoff zu vereinigen.

[**161**] 597. Nicht selten geschah es, dass Platten, die

erhitzt worden waren, dies Vermögen nicht zeigten, wiewohl sie zwei Stunden lang ungestört in dem Gasgemenge gelassen wurden. Zuweilen ereignete es sich auch, dass eine Platte, die, nachdem sie zum dunkeln Rothglühen erhitzt worden, schwach wirkte, ihre Wirksamkeit verlor, wenn man sie der Weissglühhitze aussetzte; und zu anderen Zeiten wurde die Platte, die, wenn sie schwach erhitzt gewesen, nicht wirkte, durch ein kräftigeres Glühen wirksamer gemacht.

598. Wiewohl also die Wärme in ihrer Wirkung unsicher ist und sie oft die von den Platten am positiven Pol der Säule (584) erlangte Kraft vermindert, so ist doch einleuchtend, dass sie Platin wirksam machen kann, welches zuvor unwirksam war (595). Die Ursache dieses bisweiligen Fehlschlagens scheint davon herzurühren, dass die Oberfläche des Metalls mit etwas Fremdartigem, das zuvor an ihr haftete und durch die Wirkung der Hitze sich noch inniger an sie legte, verunreinigt war, oder aus der Lampenflamme oder selbst der Luft dergleichen Dinge aufnahm. Oft geschieht es, dass eine polirte Platinplatte bei Erhitzung mit der Weingeistlampe und dem Löthrohr matt und dunkel wird durch etwas entweder Gebildetes oder daselbst Abgesetztes. Und dies, und viel weniger als dies, ist hinreichend, das Platin abzuhalten, die hier in Betracht gezogene sonderbare Fähigkeit zu zeigen (634. 636). Platin soll sich auch mit Kohle verbinden können; es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass, wenn beim Erhitzen Kohle oder kohlenhaltige Stoffe zugegen sind, ein Häutchen von solcher Verbindung gebildet werde und dadurch das Auftreten der dem reinen Platin angehörigen Eigenschaft verhindere.

[162] 599. Jetzt wurde näher untersucht, in wiefern Alkalien und Säuren dem Platin diese Eigenschaft verleihen. Platinplatten (569), die auf ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff keine Wirkung hatten, wurden mit einer Lösung von Aetzkali gekocht und darauf in die Gase gebracht; sie zeigten sich bisweilen recht wirksam, bisweilen aber nicht. In den letzteren Fällen, schloss ich, war die Unreinigkeit von der Art, dass sie nicht durch blosse Lösekraft des Alkalis entfernt wurde; denn wenn ich dieselben Platten mit etwas Schmirgel und der nämlichen Alkalilösung abscheuerte (592), wurden sie wirksam.

600. Die Wirkung der Säuren war weit beständiger und befriedigender. Eine Platinplatte ward in verdünnter Salpeter-

säure gekocht; darauf gewaschen und in ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff gebracht, wirkte sie gut. Andere Platten, die von einer halben bis vier Minuten mit starker Salpetersäure gekocht und darauf mit destillirtem Wasser abgewaschen worden, zeigten sich recht wirksam, denn innerhalb 8 bis 9 Minuten verdichteten sie anderthalb Kubikzoll Gas, wobei die Röhre sich erwärmte (570).

601. Starke Schwefelsäure machte das Platin in hohem Grade wirksam. Eine Platte (569), die eine Minute lang darin erhitzt und darauf abgewaschen worden, wirkte auf ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff so stark, als wenn sie mit dem positiven Pol einer Volta'schen Säule verbunden gewesen war (570).

602. Platten, welche nach Erhitzung oder Elektrisirung oder nach anderweitiger Behandlung sich noch unwirksam zeigten, erlangten die Kraft sogleich, wenn sie auf eine oder zwei Minuten, oder selbst nur auf einen Augenblick in heisses Vitriolöl und darauf in Wasser getaucht wurden.

603. Wenn die in Vitriolöl eingetauchte Platte herausgenommen und dann so erhitzt wurde, dass die Säure sich verflüchtigte, so wirkte sie nicht, wegen der Unreinheit, [**163**] welche die Säure auf der Oberfläche der Platte zurückliess.

604. Pflanzensäuren, wie Essig- und Weinsäure, machten das Platin zuweilen wirksam, zuweilen nicht. Dies hing, wie ich glaube, von den die Platte zuvor beschmutzenden Stoffen ab, die sich leicht als von solcher Natur voraussetzen lassen, dass sie zuweilen von diesen Säuren fortgenommen wurden, zuweilen aber nicht. Schwache Schwefelsäure zeigte dieselbe Verschiedenheit, allein starke Schwefelsäure (601) versagte nie ihre Wirkung.

605. Die vortheilhafteste Behandlung des Platins, ausser dessen Gebrauch zum positiven Pol in starker Säure, war folgende. Die Platte wurde über die Flamme einer Weingeistlampe gehalten und, wenn sie heiss geworden, mit einem Stück Aetzkali gerieben; der Ueberzug, welchen das schmelzende Kali auf dem Platin bildete, wurde ein bis zwei Minuten lang in Fluss erhalten*) und das Platin dann zur Fortschaffung des

*) Die Hitze braucht nicht so weit gesteigert zu werden, dass das Alkali das Platin angreift, wiewohl, wenn dieses geschehen, die fernere Wirkung dadurch nicht verhindert wird.

Aetzkalis vier bis fünf Minuten lang in Wasser gehalten, abgeschwenkt und etwa eine Minute lang in heisses Vitriolöl getaucht; aus diesem wurde es in destillirtes Wasser gebracht und zur Entfernung der letzten Spuren von Säure (582) zehn bis fünfzehn Minuten lang darin gelassen. Wenn es dann in ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff gebracht wurde, begann die Vereinigung sogleich und schritt rasch fort; die Röhre wurde warm, das Platin rothglühend und der Gasrückstand entzündete sich. Diese Wirkung konnte nach Belieben wiederholt und so das Maximum der Erscheinung ohne Hülfe einer Volta'schen Batterie hervorgebracht werden.

606. Auch wenn bei dieser Zubereitungsweise Essig- oder Weinsäure statt der Schwefelsäure genommen wurde, [**164**] erlangte das Platin die nämliche Kraft und erzeugte, so zubereitet, oft eine Verpuffung des Gasgemenges. Allein starke Schwefelsäure wirkte sicherer und kräftiger.

607. Wird Borax oder ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron auf einer Platinplatte geschmolzen und diese dann wohl in Wasser abgewaschen, so findet man, dass sie die Kraft der Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff erlangt hat, aber in einem mässigen Grade. Taucht man sie aber nach jenem Schmelzen und Abwaschen in heisse Schwefelsäure (601), so wird sie sehr wirksam.

608. Es wurden nun auch andere Metalle als Platin untersucht. Gold und Palladium zeigten die Kraft, wenn sie entweder als positiver Pol an der Volta'schen Säule gedient hatten oder mit heissem Vitriolöl behandelt worden waren (601). Beim Palladium muss man aber die Wirkung der Säule oder der Säure mässigen, da dieses Metall bald angegriffen wird. Silber und Kupfer konnten nicht dahin gebracht werden, in gewöhnlichen Temperaturen irgend eine Wirkung zu zeigen.

609. Es kann kein Zweifel darüber obwalten, dass das Vermögen, Gase zu verbinden, welches sich Platin und anderen Metallen einprägen lässt, wenn man sie mit den Polen der Batterie verbindet oder durch mechanische oder chemische Verfahrungsweisen reinigt, dasselbe sei, welches *Döbereiner**) im Jahre 1823 in so ausgezeichnetem Grade beim Platinschwamm entdeckte und späterhin in demselben Jahre die

*) Annal. de chim. et de phys. T. XXIV p. 93. (*Gilb.* Annal. Bd. LXXIV S. 269 und Bd. LXXVI S. 102.)

Herren *Dulong* und *Thénard* *) so gut untersuchten und erläuterten. Die letzteren Physiker erzählen sogar Versuche, bei welchen ein feiner Platindraht, der, aufgerollt, mit Salpeter-, Schwefel- [**165**] oder Salzsäure digerirt worden, glühend wurde, wenn er in einen Strom von Wasserstoffgas gebracht ward **). Diese Wirkung kann ich nun durch die beschriebenen Verfahrungsweisen (570. 601. 605) nach Belieben mit Drähten oder Platten hervorbringen. Nimmt man eine kleine Platte, die so geschnitten ist (Fig. 4), dass sie das Glas in wenigen Punkten berührt und das gebildete Wasser sogleich abfliessen lässt, so ist der Verlust an Wärme so gering, die Platte einigermaassen dem schwammigen Platin ähnlich und die Wahrscheinlichkeit eines Misslingens ganz entfernt.

610. *Döbereiner* bezieht die Erscheinung ganz auf eine elektrische Thätigkeit. Er meint, das Platin bilde mit dem Wasserstoff eine gewöhnliche Volta'sche Kette, worin der Wasserstoff als höchst positiv die Stelle des Zinks vertrete



Fig. 4.

und, wie dieses, Sauerstoff anziehe und sich mit ihm verbinde ***).

611. In ihren beiden vortrefflichen Aufsätzen zeigten die HH. *Dulong* und *Thénard*, dass Temperaturerhöhung die Wirkung begünstige, deren Beschaffenheit aber nicht ändere, indem *Humphry Davy*'s glühender Platindraht dasselbe Phänomen sei, wie *Döbereiner*'s Platinschwamm. Sie zeigten ferner, dass alle Metalle dies Vermögen im stärkeren oder schwächeren Grade besitzen, dass derselbe sogar Körpern, wie Kohle, Bimsstein, Porcellan, Glas, Bergkrystall u. s. w. eigen sei, wenn deren Temperatur erhöht werde; und dass eine andere von *Davy* beobachtete Erscheinung, wo Sauerstoff und Wasserstoff sich bei einer Hitze unterhalb des Glühens langsam mit einander verbanden, wirklich dadurch bewirkt

*) Annal. de chim. et de phys. T. XXIII p. 440, T. XXIV p. 380. (*Gilb.* Annal. Bd. LXXVI S. 83 und 89.)

**) Ebendaselbst, T. XXIV p. 383.

***) Ebendaselbst, T. XXIV p. 94. 95. — Auch Bibliothèque universelle T. XXIV p. 54.



sei, dass das erhitzte Glas diese Eigenschaft mit den oben genannten Körpern theile. Sie geben an, dass [166] Flüssigkeiten diese Wirkung nicht zeigen, wenigstens Quecksilber nicht bei oder nahe unter seinem Siedepunkt; dass dieses Vermögen nicht von der Porosität herrühre; dass es bei einem und demselben Körper sehr mit dessen Zustand variire; dass es, in erhöhter Temperatur, sich ausser dem Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff auch auf manches andere Gasgemenge erstrecke. Sie halten es für wahrscheinlich, das Platin erlange sein Vermögen durch die Berührung mit der während seiner Reduction entwickelten Säure oder durch die Hitze selbst, welcher es dabei ausgesetzt ist.

612. Die HH. *Dulong* und *Thénard**) äussern sich mit grosser Vorsicht über die Theorie dieser Wirkung, beziehen sie aber auf die zersetzende Kraft, welche Metalle auf Ammoniak in Temperaturen ausüben, in denen dieses für sich allein nicht zersetzt werden würde. Sie bemerken, dass diejenigen Metalle, welche in dieser Hinsicht am wirksamsten sind, die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff am wenigsten herbeiführen, während Platin, Gold u. s. w., welche die schwächste Kraft zur Zersetzung des Ammoniaks besitzen, die stärkste zur Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff haben. Daraufhin sind sie zu glauben geneigt, dass es einige Gase gebe, welche sich unter dem Einflusse von Metallen zu verbinden, andere dagegen, welche sich zu trennen streben, und dass diese Eigenschaft nach entgegengesetzten Richtungen hin mit den verschiedenen Metallen veränderlich sei. Am Schlusse ihres zweiten Aufsatzes bemerken sie überdies, dass die Wirkung dieser Art sich mit keiner bekannten Theorie verknüpfen lasse; und wiewohl merkwürdiger Weise diese Wirkungen, wie die meisten elektrischen Actionen, vorübergehend sind, sagen sie doch, dass die Mehrzahl der von ihnen beobachteten Erscheinungen [167] durch die Annahme, sie seien rein elektrischen Ursprungs, unerklärlich bleiben.

613. Auch *Fusinieri* hat über diesen Gegenstand geschrieben und eine Theorie aufgestellt, die, seines Dafürhaltens, die Erscheinungen genügend erklärt**). Er bezeichnet die unmittelbare Ursache folgendermaassen: »Das Platin bewirkt auf

---

*) Annal. de chim. et de phys. T. XXIII p. 440 und T. XXIV p. 380.

**) Giornale di fisica etc. 1825 T. VIII p. 259.

seiner Oberfläche eine unausgesetzte Erneuerung von concreten Lamellen der brennbaren Substanz der Gase oder Dämpfe, welche, indem sie über dieselbe hinwegfliessen, verbrannt werden, fortgehen und erneuert werden.« Von der so zu unwahrnehmbaren Lamellen reducirten verbrennlichen Substanz, deren concrete Theile mit Sauerstoff in Berührung stehen, wird vorausgesetzt, sie befinde sich in einem Zustand, in welchem sie bei niedrigeren Temperaturen als in dem gasförmigen Zustand mit dem Sauerstoff verbindbar sei, und der etwas Analogie habe mit dem Entstehungszustand. Dass brennbare Gase ihren luftförmigen Zustand verlieren, starr werden und dabei die Form von ausserordentlich dünnen Schichten annehmen, wird als durch Thatsachen bewiesen angesehen, von denen einige im Giornale di fisica für 1824 (p. 138, 371) aufgeführt werden. Und wiewohl diese Theorie verlangt, dass sie diesen Zustand bei hohen Temperaturen annehmen müssen, durch Wirkung der Hitze aber ähnliche Schichten von wässerigen und anderen Substanzen verflüchtigt werden, so werden dennoch, allen vernünftigen Schlüssen zuwider, die Thatsachen als Rechtfertigung jener Theorie angesehen.

614. Die Kraft, welche ein brennbares Gas veranlasst, in Berührung mit einem festen Körper seinen luftförmigen Zustand aufzugeben und denselben in Gestalt einer dünnen starren Schicht zu überziehen, wird weder für Attraction noch für Affinität gehalten. Sie soll auch fähig sein, Liquida und Solida in concreten Lamellen [**168**] auf der Oberfläche des wirkenden festen Körpers auszubreiten, und in einer Abstossung bestehen, welche von den Theilchen des festen Körpers vermöge der blossen Zertheilung (Attenuation) ausgeübt wird, soll am stärksten sein, wenn diese Zertheilung am vollkommensten ist. Die Kraft soll eine progressive Entwicklung haben und am kräftigsten oder zuerst in der Richtung wirken, in welcher die Dimensionen der zertheilten Masse aufhören, und dann in Richtung der Winkel oder Ecken, welche etwa aus irgend einem Grunde an der Oberfläche vorhanden sind. Diese Kraft soll nicht nur eine spontane Diffusion von Gasen und anderen Körpern über die Oberfläche hin bewirken, sondern auch von sehr elementarer Natur und im Stande sein, alle Erscheinungen der Capillarität, Affinität, Aggregationsanziehung, Rarefaction, des Siedens, Verflüchtigens, Zerspringens (Explosion) und anderer thermometrischer Effecte, so wie auch die der Entzündung (Inflammation), Verpuffung (Detonation).

Sie wird für eine Form der Wärme erklärt, daher mit dem Namen: natürliches Caloricum belegt, und überdies als das Princip der beiden Elektricitäten und der beiden Magnetismen angesehen.

615. Ich habe mich etwas ängstlich bemüht, einen genauen Abriss von *Fusinieri's* Ansicht zu geben, sowohl weil ich mir von der Kraft, auf welche darin die Phänomene bezogen werden, keinen deutlichen Begriff machen kann, als auch weil ich die Sprache, in welcher die Abhandlung geschrieben ist, nur unvollkommen verstehe. Ich muss daher diejenigen, welche den Gegenstand näher kennen lernen wollen, auf die Abhandlung selbst verweisen.

616. Da indess, meiner Einsicht nach, das Problem noch nicht gelöst worden ist, so wage ich eine Ansicht aufzustellen, die ich für hinreichend halte, die Erscheinungen nach bekannten Grundsätzen zu erklären.

617. Zuvor sei bemerkt, dass diese Wirkung des [169] Platins nicht von einem besonderen vorübergehenden Zustand elektrischer oder anderer Natur herrühren kann; die Wirksamkeit der Platten, welche durch die Volta'sche Batterie entweder positiv oder negativ gemacht, durch Substanzen, wie Säuren, Alkalien, Wasser, Kohle, Schmirgel, Asche oder Glas, gereinigt oder bloss erhitzt worden waren, reicht hin, eine solche Meinung zu widerlegen. Eben so wenig hängt sie ab von der Schwammigkeit und Porosität, oder von der Dichtheit und Politur, oder von dem Massiven oder der Dünnheit des Metalls, da es sich in allen diesen Zuständen sowohl wirksam als auch wieder unwirksam machen lässt. Die einzige wesentliche Bedingung scheint die einer vollkommen sauberen und metallischen Oberfläche zu sein, denn wenn das Platin solche besitzt, wirkt es allemal, welch eine Form oder Beschaffenheit es auch in anderer Hinsicht haben mag. Veränderungen in den letzteren haben zwar Einfluss auf die Schnelligkeit der Wirkung und deshalb auch auf die sichtbaren und secundären Effecte, wie z. B. auf das Glühen des Metalls und das Entzünden der Gase, können aber für sich allein, selbst unter den günstigsten Umständen, keine Wirkung hervorbringen, wenn nicht auch die Bedingung einer völlig reinen metallischen Oberfläche erfüllt ist.

618. Die Wirkung wird offenbar von den meisten, wenn nicht allen, festen Körpern hervorgebracht, von einigen unter ihnen vielleicht nur schwach, vom Platin aber in sehr hohem

Grade. *Dulong* und *Thénard* haben unsere Kenntniss von dieser Eigenschaft sehr erweitert, indem sie dieselbe an allen Metallen, an Erden, Glas, Steinen u. s. w. nachwiesen (611), und es ist dadurch jede Idee, als sei sie eine bekannte elektrische Action, entfernt worden.

619. Alle mit diesem Gegenstande zusammenhängenden Erscheinungen haben mich zu der Ueberzeugung geführt, dass sie (the effects) zufällig (incidental) und von [**170**] secundärer Natur sind, dass sie abhängen von den natürlichen Beschaffenheiten der Gaselasticität (natural conditions of gaseous elasticity) verbunden mit der Aeusserung einer manchen Körpern im hohen Grade eigenen und wahrscheinlich ihnen allen angehörigen Anziehungskraft, durch welche sie zu einer mehr oder weniger innigen Annäherung (association) gebracht werden, ohne zugleich eine chemische Verbindung einzugehen, wiewohl sie oft den Zustand der Adhäsion annehmen, und welche, wenn ihr gleichzeitig mehrere Körper unterworfen werden, unter günstigen Umständen, wie im gegenwärtigen Fall, die Verbindung dieser Körper herbeiführen kann. Ich selbst bin bereit (und wahrscheinlich viele Andere mit mir), sowohl in Bezug auf die Aggregationsanziehung als auf die chemische Verwandtschaft anzunehmen, dass die Wirkungssphäre der Theilchen sich über die mit ihnen in unmittelbarer und augenscheinlicher Berührung stehenden hinaus erstrecke und in manchen Fällen Effecte bewirke, die sich zu bedeutender Wichtigkeit erheben können. Ich glaube, dass diese Art von Anziehung eine bedingende Ursache ist zu *Döbereiner*'s und vielen anderen Erscheinungen ähnlicher Art.

620. Körper, welche sich durch Flüssigkeiten, mit denen sie sich nicht chemisch verbinden oder in welchen sie sich nicht lösen, benetzen lassen, liefern einfache und wohlbekannte Beispiele dieser Art von Anziehung.

621. Alle die Körper, welche, obgleich unlöslich in Wasser und nicht verbindbar mit ihm, hygrometrisch sind und Dämpfe auf ihrer Oberfläche verdichten, bieten passende Beispiele von derselben Kraft dar und nähern sich ein wenig mehr den vorhin untersuchten Fällen. Wenn Pulver von Thon, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kohle oder selbst Metallen, wie z. B. Platinschwamm oder gefälltes Silber, in eine Wasserdampf enthaltende Atmosphäre gebracht wird, so wird es bald feucht, vermöge einer Anziehung, welche fähig ist, Dampf

[171] auf ihm zu verdichten, wiewohl nicht chemisch mit ihm zu verbinden; und wenn die so befeuchteten Körper in eine trockene Atmosphäre, z. B. in eine über Schwefelsäure abgesperrte, gebracht oder erhitzt werden, so geben sie, wie bekannt, dieses Wasser fast ganz wieder von sich, falls sie nicht in directe und permanente Verbindung mit ihm eingetreten sind *).

622. Noch bessere Beispiele von der erwähnten Kraft, weil sie den zu erklärenden Fällen ähnlicher sind, liefert die den Baro- und Thermometermachern so wohl bekannte Anziehung zwischen Glas und Luft, denn hier wird die Adhäsion oder Attraction zwischen Gasen und einem starren Körper ausgeübt, zwischen Körpern von sehr verschiedener physikalischer Beschaffenheit, die nicht mit einander zu verbinden sind, und die beide während der Dauer der Einwirkung ihren physikalischen Zustand ungeändert behalten **). Wenn Quecksilber in eine Barometerröhre gegossen wird, so bleibt zwischen ihm und dem Glase immer eine Luftschicht zurück, und zwar Monate lang, ja, so weit bekannt, Jahre lang, da man sie niemals anders ausgetrieben hat als durch besonders dazu geeignete Mittel. Diese Mittel bestehen darin, dass man das Quecksilber kocht, oder, anders gesagt, viel Dampf daraus entwickelt, welcher, indem er mit allen Theilen der Oberfläche des Glases und des Quecksilbers in Berührung kommt, sich mit der von diesen Flächen angezogenen und ihnen anhaftenden Luft vermengt, sie verdünnt, [172] fortführt und ihre Stelle einnimmt, da er einer eben so grossen und vielleicht noch grösseren Anziehung als diese unterworfen ist, allein beim Erkalten sich zu derselben Flüssigkeit verdichtet, welche die Röhre füllt.

623. Fremdartige Körper, welche bei Krystallisirungen oder Fällungen als Kerne (nuclei) dienen, Niederschläge auf sich veranlassen, wenn sonst in der Flüssigkeit keine dergleichen entstehen, scheinen ihre Wirkungen durch eine Kraft ähnlicher

---

*) Ein merkwürdiger Fall einer hygrometrischen, vielleicht von einer sehr schwachen Lösekraft unterstützten Action ist mir in Edinburgh vorgekommen. Torf, welcher durch langes Liegen an der Luft an einem bedeckten Orte getrocknet worden, wurde der Wirkung einer hydrostatischen Presse ausgesetzt und lieferte bloss vermöge des Drucks 54 Procent Wasser.

**) *Fusinieri* und *Bellani* meinen, die Luft bilde in diesen Fällen starre Schichten. — Giornale di fisica, 1825, T. VIII p. 262.

Art hervorzubringen, d. h. durch eine Anziehungskraft, welche sich auf die benachbarten Theilchen erstreckt und sie veranlasst, sich dem Kerne anzuschliessen, wiewohl sie nicht so kräftig ist, dieselben mit dessen Substanz chemisch zu verbinden.

624. Aus vielen Fällen des Verhaltens solcher Kerne in Lösungen und aus den Wirkungen fester Körper, welche in eine mit Dämpfen von Wasser, Kampher oder Jod u. s. w. beladene Atmosphäre gebracht worden sind, scheint es, wie wenn diese Anziehung zum Theil auswählend sei und in ihren Merkmalen sowohl mit der Aggregationsanziehung als mit der chemischen Verwandtschaft Aehnlichkeit habe. Es ist nicht unverträglich, vielmehr übereinstimmend mit der aufgestellten Ansicht, die Kraft der Theilchen wirke nicht auf andere, mit denen sie sich unmittelbar und innig verbinden können, sondern auf solche, die entweder weiter von ihnen abstehen oder die wegen vorhergegangener Umstände, physikalischer Beschaffenheit oder schwacher Verwandtschaft unfähig sind, mit ihnen in eine entschiedene Verbindung einzugehen.

625. Dann wird sich unter allen Körpern nur von den Gasen erwarten lassen, dass sie, gemeinschaftlich der Anziehung des Platins oder eines anderen thätigen starren Körpers ausgesetzt, eine gegenseitige Einwirkung ausüben. Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkohol u. s. w., sind zu dicht und verhältnissmässig zu incompressibel, als dass sich erwarten liesse, ihre Theilchen würden durch die Anziehng des Körpers, dem sie anhaften, näher [**173**] an einander gebracht; und doch muss diese Anziehung (ihren Wirkungen gemäss) ihre Theilchen so nahe an die des benetzten Körpers bringen, als sie an einander liegen, und in vielen Fällen ist offenbar die erstere Anziehung die stärkere. Allein Gase und Dämpfe sind fähig, durch äussere Kräfte grosse Veränderungen in den relativen Abständen ihrer Theilchen zu erleiden, und wenn sie mit Platin in unmittelbarer Berührung stehen, mag die Annäherung ihrer Theilchen an die des Metalls sehr gross sein. Bei den hygrometrischen Körpern, deren (621) gedacht wurde, ist sie hinreichend, den Dampf zum flüssigen Zustand zu verdichten, häufig aus so lockeren Atmosphären, dass man ihn, ohne diesen Einfluss, durch eine mechanische Kraft auf mindestens $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ seines ursprünglichen Volums zusammendrücken müsste, um ihn in den flüssigen Zustand überzuführen.

626. Eine andere sehr wichtige und, so viel ich weiss, bisher noch nicht ausgesprochene Betrachtung bei dieser Wirkung der Körper veranlasst die Beschaffenheit der Elasticität, unter welcher die Gase gegen die wirkende Fläche stehen. Wir besitzen nur sehr unvollkommene Kenntnisse von der wirklichen und inneren Beschaffenheit eines Körpers, der im starren, flüssigen und gasigen Zustand existirt. Indess, mögen wir auch, bei Herleitung des Gaszustandes von der gegenseitigen Abstossung der Theilchen oder deren Atmosphären, in Irrthum verfallen, wenn wir uns jedes Theilchen als den kleinen Kern einer Atmosphäre von Wärme oder Elektricität vorstellen, so irren wir uns doch vermuthlich nicht, wenn wir die Elasticität als auf Gegenseitigkeit der Wirkung beruhend annehmen. Diese Gegenseitigkeit fehlt aber ganz an der Seite, wo die Gastheilchen an das Platin grenzen, und wir dürfen daher a priori hier einen Verlust von mindestens der halben Elektricitätskraft erwarten; denn wenn, wie *Dalton* gezeigt hat, die Elasticitätskraft der Theilchen eines Gases nicht auf die der Theilchen eines anderen wirken kann, beide Gase **[174]** sich als Vacua zu einander verhalten, so ist es noch weit weniger wahrscheinlich, dass die Theilchen des Platins einen solchen Einfluss auf die Gastheilchen, wie diese auf einander ausüben.

627. Allein die Verringerung der Elektricitätskraft auf die Hälfte, an der einen Seite des gasigen Körpers, nach dem Metalle hin, ist nur ein geringer Theil von dem, was sich, wie mir scheint, als eine nothwendige Folge aus der Constitution der Gase ergiebt. Eine Atmosphäre von einem Gase oder Dampfe, wie dicht oder zusammengedrückt sie auch sei, verhält sich in der That wie ein Vacuum zu der eines anderen. Wenn demnach ein wenig Wasser in ein Gefäss gebracht wird, welches ein trockenes Gas, wie Luft, unter dem Druck von hundert Atmosphären enthält, so steigt eben so viel Dampf aus dem Wasser auf, wie wenn das Gefäss vollkommen luftleer wäre. Hier scheinen die Theilchen des Wasserdampfes keine Schwierigkeit zu finden, sich den Lufttheilchen bis zu jedem Abstande zu nähern, indem sie bloss der unter ihnen selbst stattfindenden Abstossung unterliegen. Und wenn dem so ist mit einem Körper (Luft), welcher gleiche Elektricitätskraft hat wie sie (die Dampftheilchen), um wie viel mehr muss es der Fall sein mit Theilchen wie die des Platins oder eines anderen begrenzten

Körpers, welche nicht nur keine Elasticitätskraft besitzen, sondern auch von ganz anderer Natur sind. Hieraus scheint zu folgen, dass die Theilchen des Wasserstoffs oder irgend eines anderen Gases oder Dampfs, welche sich zunächst dem Platin u. s. w. befinden, mit diesem in solcher Berührung stehen, wie wenn sie im flüssigen Zustand wären, also an diesem unendlich dichter liegen als an einander, selbst wenn man annähme, das Platin übe keine Anziehung auf sie aus.

628. Eine dritte und sehr wichtige Bemerkung hinsichtlich der gegenseitigen Einwirkung der Gase unter diesen Umständen ergiebt sich aus ihrer vollkommenen Mischbarkeit. [**175**] Sobald flüssige Körper, welche verbindbar sind, auch Mischbarkeit besitzen, verbinden sie sich, wenn sie vermischt werden und keine anderen bedingenden Umstände fehlen; wenn aber zwei solche Gase wie Sauerstoff und Wasserstoff zusammengebracht werden, so verbinden sie sich nicht, wiewohl sie eine so mächtige Verwandtschaft zu einander haben, dass sie sich unter tausenderlei Umständen verbinden. Indess ist es aus ihrer vollkommenen Vermischung klar, dass sich die Theilchen in dem günstigsten Zustande für eine Verbindung befinden, wenn noch eine bedingende Ursache hinzukommt, wie entweder die negative, die Elasticität der Gastheilchen an der einen Seite fortnehmende oder vernichtende Wirkung des Platins, oder die positive Wirkung des Metalls zur Verdichtung des Gases an seiner Oberfläche durch eine Anziehungskraft, oder beide Wirkungen zusammen.

629. Wiewohl nicht viele deutliche Fälle einer Verbindung unter dem Einfluss äusserer Kräfte auf die verbindbaren Theilchen vorhanden sind, so sind sie doch hinreichend, jede aus diesem Grunde entspringende Schwierigkeit zu heben. *James Hall* fand, dass Kohlensäure und Kalk unter Druck bei Temperaturen verbunden bleiben, bei welchen sie es nicht geblieben wären, wenn man den Druck entfernt hätte; und einen Fall von directer Verbindung habe ich selbst Gelegenheit gehabt am Chlor zu beobachten, indem dieses, bei gewöhnlicher Temperatur zusammengedrückt, sich mit Wasser verbindet und ein bestimmtes krystallisirtes Hydrat bildet, welches bei Entfernung dieses Drucks weder entstehen noch bestehen kann.

630. Der Vorgang bei Einwirkung des Platins auf Sauerstoff und Wasserstoff lässt sich nun, diesen Grundsätzen gemäss, folgendermaassen angeben. Durch den Einfluss der

erwähnten Umstände (619 u. ff.), d. h. durch [**176**] den Mangel der Elasticitätskraft und die Anziehung des Metalls, werden die Gase so weit verdichtet, dass sie in den Bereich ihrer gegenseitigen Verwandtschaft für die vorhandene Temperatur gelangen; durch den Mangel an Elasticitätskraft werden sie nicht nur der Anziehung abseiten des Metalls leicht folgen, sondern auch in einen für die Vereinigung günstigeren Zustand gebracht, indem ein Theil der Kraft (von welcher ihre Elasticität abhängt) fortgeschafft ist, welche mitten in der Masse der Gase sich der Verbindung derselben widersetzt. Die Folge ihrer Verbindung ist Erzeugung von Wasserdampf und Erhöhung der Temperatur. Allein da die Anziehung des Platins zu dem gebildeten Wasser nicht grösser ist, wenn ja so gross, als zu den Gasen (denn das Platin ist schwerlich hygroskopisch), so wird der Dampf schnell durch das rückständige Gasgemenge verbreitet. Es kommen daher neue Portionen von diesem zur Juxtaposition mit dem Metall, verbinden sich zu Wasser und lassen, indem der gebildete Dampf sich wieder zerstreut, neue Portionen der Gase zur Einwirkung herantreten. Auf diese Weise schreitet der Process vorwärts; allein er wird beschleunigt durch die erregte Wärme, welche, wie durch Versuche bekannt ist, im Verhältniss ihrer Stärke die Vereinigung erleichtert, und so wird die Temperatur erhöht, bis zuletzt Glühen erfolgt.

631. Die Zerstreuung des an der Platinfläche gebildeten Wasserdampfes und das Heranrücken neuer Portionen Sauerstoff und Wasserstoff an das Metall bilden keine Schwierigkeit in dieser Erklärung. Denn nach dieser verbindet sich das Platin nicht mit den Gastheilchen, sondern verdichtet sie nur rings um sich; und die zusammengedrückten Theilchen können sich, bei der Ersetzung durch andere, so frei von dem Platin ab bewegen, als eine Portion dichter Luft an der Oberfläche der Erde oder auf dem Boden einer tiefen Grube sich bei dem leisesten Impuls in die höheren und lockeren Theile der Atmosphäre begeben kann.

[**177**] 632. Es wird wohl kaum nöthig sein, einen Grund anzugeben, warum das Platin unter den gewöhnlichen Umständen diese Wirkung nicht zeigt. Es ist dann nicht hinlänglich rein (617) und die Gase sind deshalb verhindert, es zu berühren und denjenigen Grad von Einwirkung zu erleiden, welcher zum Beginn ihrer Vereinigung bei gewöhnlichen Temperaturen nöthig ist und welchen sie nur an der Oberfläche

des Platins erfahren können. In der That, dieselbe Kraft, welche die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff veranlasst, bewirkt auch, dass sich unter den Umständen, denen das Platin für gewöhnlich ausgesetzt ist, fremdartige Substanzen auf seiner Oberfläche verdichten, sie beschmutzen und sie so lange der Verbindungskraft auf Sauerstoff und Wasserstoff berauben, indem sie die Berührung derselben mit diesen Gasen verhindern.

633. Sauberes Platin, worunter ich solches verstehe, welches als positiver Pol einer Säule gedient hat (570) oder mit Säure behandelt (605) und darauf zwölf bis fünfzehn Minuten lang in destillirtes Wasser gelegt worden ist, zeigt eine eigenthümliche Reibung, wenn man zwei Stücke davon gegen einander bewegt. Es wird von reinem Wasser ohne Umstände benetzt, selbst wenn es abgeschwenkt und durch die Hitze einer Weingeistlampe getrocknet worden ist; und wenn man es zum positiven Pol einer Volta'schen Säule nimmt, entwickelt es in verdünnter Säure an jedem Punkte seiner Oberfläche kleine Gasblasen. Allein in seinem gewöhnlichen Zustande fehlt dem Platin diese eigenthümliche Reibung; es lässt sich nicht, wie das reine Platin, frei mit Wasser benetzen, und wenn es zum positiven Pol einer Volta'schen Säule genommen ist, giebt es eine Zeit lang grosse Blasen, welche an dem Metall zu kleben oder anzuhaften scheinen [**178**] und an einzelnen besonderen Punkten der Oberfläche entwickelt werden. Dies Verhalten, so wie der Mangel einer Einwirkung auf Sauerstoff und Wasserstoff sind die Folgen und Anzeichen einer verunreinigten Oberfläche.

634. Ich fand auch, dass Platinplatten, die vollkommen gereinigt worden waren, durch blosses Liegen an der Luft bald beschmutzt wurden, denn nach 24 Stunden wurden sie nicht mehr ungehindert von Wasser benetzt, sondern dieses sammelte sich in Portionen und liess andere Stellen der Oberfläche entblösst, während andere Platten, welche diese Zeit hindurch in Wasser gelegen hatten, wenn sie getrocknet worden (580), sich benetzen liessen und die übrigen Anzeichen einer reinen Oberfläche gaben.

635. Es ist dies nicht bloss der Fall mit Platin und anderen Metallen, sondern auch mit erdigen Körpern. Bergkrystall und Obsidian lassen sich nicht vollkommen benetzen; wenn sie aber mit starkem Vitriolöl befeuchtet, darauf mit destillirtem Wasser abgewaschen und in diesem, zur gänzlichen

Entfernung der Säure, liegen gelassen werden, so sind sie vollkommen benetzbar, mögen sie nun vorher getrocknet worden sein oder nicht. Wenn sie aber getrocknet und dann 24 Stunden lang der Luft ausgesetzt worden sind, ist ihre Oberfläche so beschmutzt, dass Wasser sie nicht mehr gleichmässig benetzt, sondern sich in gesonderten Portionen ansammelt. Abwischen mit Leinwand (cloth), selbst der reinsten, ist noch schädlicher als das Liegen an der Luft; die Metalle sowohl wie die Minerale bekommen sogleich eine gleichsam etwas fettige Oberfläche. Dass für gewöhnlich kleine Metallstücke (auf Flüssigkeiten) schwimmen, rührt von einer so verunreinigten Oberfläche her. Auch die ungemeine Schwierigkeit, mit der sich die einmal schmutzige oder fettige Oberfläche des Quecksilbers wieder reinigen lässt, hat dieselbe Ursache.

[**179**] 636. Aus denselben Gründen erklärt sich, weshalb die Kraft der Platinplatten unter gewissen Umständen und besonders nach dem Gebrauch so bald verschwindet; die HH. *Dulong* und *Thénard*, so wie alle, welche *Döbereiner*'s Feuerzeug gebraucht, haben dasselbe am Platinschwamm beobachtet*). Lässt man ihn an der Luft liegen, auf gewöhnlichen Sauerstoff und Wasserstoff wirken, oder taucht man ihn in gewöhnliches destillirtes Wasser, so kann man in allen diesen Fällen diejenige kleine Portion von Unreinigkeit finden, welche, wenn sie einmal mit der Oberfläche in Berührung gekommen, daselbst zurückgehalten wird und hinreicht, die volle Wirkung des Platinschwamms auf ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur zu verhindern. Eine geringe Erwärmung ist dagegen hinreichend, die Wirkung dieser Unreinigkeiten aufzuheben und dem Platinschwamm seine Kraft wieder zu geben.

637. Kein Zustand ist denkbar, der für die Hervorbringung dieser Wirkung günstiger wäre, als der, den das aus seinem Ammonio-Muriat durch Hitze reducirte Platin besitzt. Seine Oberfläche ist sehr gross, rein und für die mit ihm in Berührung gebrachten Gase sehr zugänglich. Bringt man es in Unreinigkeiten, so wird das Innere, wie *Thénard* und *Dulong* beobachtet haben, durch das Aeussere vollkommen rein gehalten. Und in Bezug auf Wärme ist es, wegen seiner Zertheiltheit, ein so schlechter Leiter, dass fast die gesammte bei der Verbindung der ersten Gasportion entwickelte Menge darinnen

---

*) Annal. de chim. et de phys. T. XXIV p. 386.

bleibt und dadurch bei den folgenden Processen das Streben zur Verbindung erhöht.

638. Ich habe nun noch einige sehr ungewöhnliche Störungen dieser Erscheinungen zu berichten, welche nicht von der Natur oder dem Zustand des Metalls oder anderer wirkender Körper, sondern von der Gegenwart gewisser Beimengungen der Gase abhängen. Da ich häufig [**180**] Gelegenheit haben werde, von einem Gemenge aus Wasserstoff und Sauerstoff zu reden, so muss ich bemerken, dass darunter immer ein Gemenge von einem Volum Sauerstoff und zwei Volumen Wasserstoff, als dem Verhältniss zur Wasserbildung, zu verstehen ist. Wenn es sich nicht anders angegeben findet, war der Wasserstoff immer mittelst verdünnter Schwefelsäure und reinen Zinks, so wie der Sauerstoff durch Erhitzung aus chlorsaurem Kali dargestellt.

639. Gemenge von Sauerstoff und Wasser mit L u f t, welche ein Viertel, die Hälfte oder selbst zwei Drittel von letzterer enthalten, wurden mit zubereiteten Platinplatten (570. 605) in Röhren gebracht. Die Wirkung war fast eben so gut wie wenn keine Luft zugegen war; die Verzögerung war viel geringer, als sich nach der blossen Verdünnung und dem gehemmten Zutritt der Gase erwarten liess. In drittehalb Stunden war das hineingebrachte Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff fast ganz verschwunden.

640. Wenn aber ähnliche Versuche mit ö l b i l d e n d e m Gase angestellt wurden (mit Platinplatten, die in Säure als positive Pole der Säule gedient hatten (570)), so waren die Resultate ganz anders. Zu einem Gemenge von 29,2 Vol. Wasserstoff und 14,6 Sauerstoff (also dem Verhältniss der Wasserbildung) wurde ein Gemenge von 3 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. ölbildenden Gases hinzugesetzt, so dass das letztere Gas nur $^1/_{48}$ des Ganzen ausmachte. Dennoch wollte in diesem Gemenge die Platinplatte in 45 Stunden nicht wirken. Diese Wirkungslosigkeit lag nicht am Platin, denn als dasselbe nun herausgenommen und in ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff gebracht wurde, wirkte es sogleich und führte in 7 Minuten die Verpuffung der Gase herbei. Dasselbe Resultat wurde mehrmals erhalten und bei Anwendung grösserer Verhältnisse von ölbildendem Gase schien die Hoffnung auf eine Wirkung noch geringer zu sein.

[**181**] 641. In ein Gemenge von 49 Volumen Sauerstoff und Wasserstoff (638) mit einem Volum ölbildenden Gases

wurde eine wohl zubereitete Platinplatte gebracht. Nach Verlauf von zwei Stunden, während welcher beobachtet wurde, war die Verminderung des Gases kaum merkbar; allein als 24 Stunden darauf nachgesehen wurde, fand sich die Röhre in Stücke zersprungen. Die Wirkung war also, obwohl sehr verzögert, doch zuletzt eingetreten und auf's Höchste gestiegen.

642. Mit einem Gemenge von 99 Volumen Sauerstoff und Wasserstoff (638) nebst einem Volum ölbildenden Gases trat nach 50 Minuten eine schwache Wirkung ein; sie beschleunigte sich (630) bis zur 85. Minute und wurde dann so intensiv, dass das Gemenge verpuffte. Ein sehr hübsches Beispiel von der verzögernden Wirkung des ölbildenden Gases.

643. Platten, mit Alkali und Säure zubereitet (605), gaben entsprechende Wirkungen.

644. Aus diesen Versuchen erhellt deutlich, dass das ölbildende Gas, selbst in geringen Mengen, das sehr merkwürdige Vermögen besitzt, die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff unter diesen Umständen zu verhindern, und zwar ohne irgend die Kraft des Platins zu schwächen.

645. Ein anderes auffallendes Beispiel einer solchen Störung liefert das Kohlenoxydgas, besonders im Gegensatz zur Kohlensäure. Ein Gemenge von einem Volum Sauerstoff und Wasserstoff (638) mit vier Volumen Kohlensäure wurde durch eine mit Säure u. s. w. (605) zubereitete Platinplatte sogleich ergriffen, und nach fünf Viertelstunden war fast aller Sauerstoff und Wasserstoff verschwunden. Gemenge, die weniger Kohlensäure enthielten, wurden noch leichter afficirt.

646. Wenn aber Kohlenoxyd statt der Kohlensäure genommen wurde, fand nicht die geringste Wirkung statt, und selbst wenn das Kohlenoxyd nur ein Achtel des [**182**] gesammten Volums ausmachte, trat sie in 40 bis 50 Stunden nicht ein. Dessenungeachtet hatten die Platten nichts von ihrer Wirksamkeit eingebüsst, denn wenn man sie herausnahm und in ein reines Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff brachte, wirkten sie gut und sogleich.

647. Zwei Volumen Kohlenoxyd und ein Volum Sauerstoff wurden vermischt mit neun Volumen eines Gemenges von Sauerstoff und Wasserstoff (638). Dieses Gemenge erlitt durch eine in Säure positiv gemachte Platte, wiewohl sie 15 Stunden darin blieb, keine Einwirkung. Als aber zu demselben Volumen

Kohlenoxyd und Sauerstoff 33 Volumen des Gemenges von Sauerstoff und Wasserstoff hinzugesetzt wurden, das Kohlenoxyd also nur $^1/_{18}$ des Ganzen ausmachte, wirkte die Platte, zwar anfangs langsam, aber doch bald so, dass die Gase nach 42 Minuten verpufften.

648. Diese Versuche wurden auf verschiedene Gase und Dämpfe ausgedehnt und dadurch folgende allgemeine Resultate erhalten. Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Stickstoffoxydul, zur Verdünnung des Gemenges aus Sauerstoff und Wasserstoff angewandt, hinderten nicht die Wirkung des Platins, selbst wenn sie vier Fünftel der gesammten Gasmasse ausmachten. Ebenso war die Verzögerung in keinem dieser Fälle so gross, als sich von der blossen Verdünnung des Sauer- und Wasserstoffs und der damit verknüpften Erschwerung des Zutritts zum Platin erwarten liesse. Die Ordnung, in welcher diese Substanzen zu stehen schienen, ist, mit der wenigst störenden angefangen, folgende: Stickstoffoxydul, Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff, Sauerstoff. Es ist indess möglich, dass die Platten nicht alle gleich gut zubereitet worden, und dass andere Umstände ebenfalls nicht gleich waren. Es würden also mehr Versuche erforderlich sein, um die Ordnung genauer festzustellen.

649. Was Fälle von Verzögerungen betrifft, so sind die Wirkungen des ölbildenden und des Kohlenoxydgases [**183**] schon beschrieben. Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff, welche $^1/_{16}$ bis $^1/_{20}$ an Schwefelwasserstoff oder Phosphorwasserstoff enthielten, schienen anfangs eine geringe Einwirkung zu erleiden, späterhin aber nicht weiter, wiewohl sie 70 Stunden mit zubereiteten Platten in Berührung blieben. Als die Platten herausgenommen wurden, hatten sie alle ihre Kraft auf ein reines Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff verloren, was beweist, dass die Störung dieser Gase (Schwefel- und Phosphorwasserstoff) von ganz anderer Art ist als die der beiden früheren, da hier die Platten dauernd afficirt wurden.

650. Ein kleines Stück Kork wurde in Schwefelkohlenstoff getaucht und durch Wasser in eine Sauerstoff und Wasserstoff (638) enthaltende Röhre geführt, so dass sich dessen Dampf in den Gasen verbreiten musste. Eine hineingebrachte Platte schien anfangs ein wenig zu wirken, doch war nach 61 Stunden die Verringerung sehr klein. Als darauf die Platte in ein reines Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff gebracht

wurde, wirkte sie sogleich und kräftig, hatte also anscheinend nichts an ihrer Kraft verloren.

651. Ein wenig Aetherdampf dem Gemenge von Sauer- und Wasserstoff hinzugesetzt, verzögerte die Wirkung der Platte, hinderte sie aber nicht ganz. Ein wenig Dampf von der aus Oelgas condensirten Flüssigkeit*) verzögerte die Wirkung noch mehr, doch noch nicht ganz so viel, als es ein gleiches Volum ölbildendes Gas gethan haben würde. In beiden Fällen waren es nur der Sauer- und Wasserstoff, welche sich mit einander verbanden; der Aether- und Oelgasdampf blieben unangetastet und in beiden Fällen behielten die Platten ihre Wirksamkeit auf frische Gemenge von Sauer- und Wasserstoff.

652. Nun ward Platinschwamm statt der Platten angewandt und Wasserstoff, gemengt mit verschiedenen Gasen, in der Luft gegen denselben geblasen. Die Resultate [**184**] waren genau von gleicher Art, wiewohl bisweilen mehr augenfälliger. So vermochten Gemenge von einem Volum ölbildenden oder Kohlenoxydgases mit drei Volumen Wasserstoff den Platinschwamm nicht zu erhitzen, wenn der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur angefangen wurde; allein ein Gemenge aus gleichen Volumen Stickstoff und Wasserstoff wirkte sehr gut und bewirkte Erglühen. Mit Kohlensäure waren die Resultate noch deutlicher. Ein Gemenge von drei Volumen dieses Gases mit einem Volum Wasserstoffgas verursachte Erglühen des Platins, und doch wollte dieses Gemenge nicht fortfahren aus der Röhrenspitze zu brennen, als man den Versuch machte, es durch ein Kerzenlicht anzuzünden. Selbst ein Gemenge aus s i e b e n Volumen Kohlensäure und e i n e m Volum Wasserstoff bringt auf diese Weise einen kalten Platinschwamm zum Glühen, und doch, gleichsam um einen Contrast zu liefern, der nicht grösser sein kann, lässt es sich nicht nur durch ein Licht nicht anzünden, sondern löscht es gar aus. Gemenge mit Kohlenoxyd- oder ölbildendem Gase, welche auf Platin nichts vermögen, brennen dagegen gut, wenn sie durch ein Licht angezündet werden.

653. Wasserstoff, mit Dampf von Aether oder der Oelgasflüssigkeit gemengt, bewirkt Erglühen des Platinschwamms. Das Gemenge mit Oelgas brennt mit einer weit helleren Flamme als das bereits erwähnte Gemenge von Wasserstoff-

---

*) Philosoph. Transact. f. 1825, p. 440. (*Pogg.* Ann. Bd. V S. 303).

und ölbildendem Gase, wonach es scheinen würde, dass die verzögernde Wirkung der Kohlenwasserstoffe nicht ganz im blossen Verhältnisse zur Menge der anwesenden Kohle steht.

654. Im Zusammenhang mit diesen Störungen muss ich anführen, dass selbst Wasserstoffgas, das aus über glühendes Eisen geleitetem Wasserdampf dargestellt worden, nach Vermengung mit Sauerstoffgas, der Einwirkung des Platins widerstand. Es hatte sieben Tage über Wasser [**185**] gestanden und allen stinkenden Geruch verloren; auch verband es sich in einer Röhre nicht mit Sauerstoff, weder durch den Einfluss einer zubereiteten Platte noch durch den von Platinschwamm. Ein Gemenge von einem Volum dieses Gases mit drei Volumen reinen Wasserstoffgases und der gehörigen Menge Sauerstoffgas erlitt in 50 Stunden keine Einwirkung von Platin. Ich bin geneigt, diese Erscheinung der Anwesenheit von Kohlenoxyd in jenem Gase zuzuschreiben, habe aber nicht Zeit gehabt, diese Vermuthung zu bewähren. Die Kraft der Platten war dabei nicht zerstört worden (640. 646).

655. Dieses sind die allgemeinen Thatsachen dieser merkwürdigen Störungen. Ob die Störung, welche von so kleinen Mengen gewisser Gase hervorgebracht wird, abhänge von einer directen Wirkung, welche diese etwa auf die Theilchen des Sauerstoffs und Wasserstoffs ausüben, und wodurch die letzteren weniger geneigt gemacht werden, sich mit einander zu verbinden, oder davon, dass jene Gase die Wirkung der Platte temporär verändern (denn sie bewirken keine bleibende (real) Veränderung derselben), indem sie dieselbe vermöge einer stärkeren Anziehung als die des Wasserstoffs bekleiden oder auf andere Art modificiren, muss ausgedehnteren Versuchen zur Entscheidung anheim gestellt bleiben.

656. Die Theorie, welche ich von den ursprünglichen Erscheinungen gegeben habe, scheint mir ganz hinreichend, alle Effecte durch bekannte Eigenschaften zu erklären, ohne dass man genöthigt wäre, der Materie eine neue Kraft beizulegen. Ich habe diesen Gegenstand etwas ausführlich behandelt, weil ich ihn für sehr folgenreich halte und überzeugt bin, dass die Oberflächenwirkungen der Materie entweder zwischen zwei Körpern oder einem Stücke desselben Körpers und die Wirkungen zwischen Theilchen, die nicht direct oder stark in Verbindung treten, täglich wichtiger werden sowohl [**186**] für unsere chemischen Theorien als für die mechanische

Physik*). Bei allen Fällen der gewöhnlichen Verbrennung muss offenbar eine Wirkung der Art auf der Oberfläche der Kohle im Feuer oder der im leuchtenden Theile der Flamme einen grossen Einfluss auf die daselbst stattfindenden Verbindungen ausüben.

657. Die schon (626. 627) erwähnte Beschaffenheit der Elasticität an der Grenze von Gasen und Dämpfen hängt direct zusammen mit der Wirkung fester Körper, wodurch auf sie, als Kerne, Ablagerungen aus Dämpfen erfolgen, wenn in letzteren selbst noch keine Verdichtungen stattfinden; und bei der wohlbekannten Wirkung der Kerne auf Lösungen ist vielleicht ein ähnlicher Zustand vorhanden (623), denn zwischen den Theilchen eines in Auflösung befindlichen und eines gasförmigen Körpers existirt eine Aehnlichkeit des Zustandes. Dieser Gedanke führt uns zu der Betrachtung, was für respective Zustände stattfinden an der Berührungsfläche zweier Portionen einer und derselben Substanz bei derselben Temperatur, von denen die eine starr oder flüssig und die andere gasförmig ist, z. B. an der Berührungsfläche von Dampf und Wasser. Wenn die Ansicht, welche ich (626. 627) als eine Folgerung aus *Dalton*'s Sätzen [**187**] aufgestellt habe, richtig ist, so scheint es, als müssten die Dampftheilchen, welche den Wassertheilchen zunächst liegen, zu diesen in einer anderen Beziehung stehen als zu irgend sonst einer flüssigen oder starren Substanz, z. B. Quecksilber oder Platin, wenn diese an die Stelle des Wassers gesetzt würden. Es scheint, dass die gegenseitige Wirkung gleichartiger Theilchen und die Wirkungslosigkeit zwischen ungleichartigen Theilchen, welche *Dalton* als eine Thatsache bei den Gasen und Dämpfen

*) Als ein sonderbares Beispiel von dem Einfluss mechanischer Kräfte auf chemische Verwandtschaft will ich anführen, dass gewisse Substanzen nicht effloresciren, wenn ihre Oberflächen unverletzt sind, dagegen aber sogleich, wenn diese verletzt werden. Wenn Krystalle von kohlensaurem, phosphorsaurem oder schwefelsaurem Natron, deren Flächen nirgends abgestossen sind, vor äusserer Verletzung geschützt werden, effloresciren sie nicht. So habe ich Krystalle von kohlensaurem Natron vom September 1827 bis zum Januar 1833 vollkommen durchsichtig und unverändert aufbewahrt, Krystalle von schwefelsaurem Natron ebenso vom Mai 1832 bis zur gegenwärtigen Zeit, November 1833. Wenn aber die Oberfläche irgendwo geritzt oder abgestossen wurde, so begann die Efflorescenz daselbst und überzog das Ganze. Die Krystalle waren nur in Abdampfschalen gelegt und mit Papier bedeckt.

nachgewiesen hat, sich bis zu einem gewissen Grade auf die starren und flüssigen Körper erstrecke, nämlich wenn sie mit Dämpfen, sei es ihrer eigenen Substanz oder eines anderen Körpers, durch Berührung in Beziehung kommen. Wiewohl ich indess diese Punkte wegen der Beziehungen, die zwischen verschiedenen Substanzen und deren physischer Beschaffenheit im starren, flüssigen und gasigen Zustand vorhanden sind, für sehr wichtig halte, so habe ich sie doch noch nicht genug überlegt, um hier eine bestimmte Meinung auszusprechen.

658. Es giebt viele wohl bekannte Fälle, wo Substanzen, wie Sauerstoff und Wasserstoff, in ihrem Entstehungszustand leicht wirken und chemische Verbindungen hervorbringen, welche, wenn sie einmal den Gaszustand angenommen haben, nicht von ihnen hervorgebracht werden können. Solche Fälle sind an den Polen der Volta'schen Säule sehr gewöhnlich und, wie ich glaube, auch leicht erklärbar, wenn man erwägt, dass jedes solche Theilchen in dem Moment der Trennung ganz umgeben ist von Theilchen anderer Art, mit denen es in inniger Berührung steht, und dass es noch nicht diejenigen Beziehungen und Beschaffenheiten angenommen hat, welche es in seinem völlig entwickelten Zustande besitzt und nur im Beisein (association) von Theilchen seiner eigenen Art annehmen kann. Denn in jenem Moment fehlt ihm Elasticität, und es steht in derselben Relation zu Theilchen, mit denen es in Berührung ist und zu denen es [**188**] eine Verwandtschaft hat, wie die Theilchen von Sauerstoff und Wasserstoff zu einander an der reinen Oberfläche des Platins (626. 627).

659. Die sonderbaren Verzögerungen, welche von sehr kleinen Mengen gewisser Gase und nicht von grossen anderer erzeugt werden (640. 645. 652), stehen wahrscheinlich, wenn sie von einer Beziehung der hinzugefügten Gase zu der Oberfläche des starren Körpers abhängen, in unmittelbarem Zusammenhange mit den sonderbaren Erscheinungen, welche, wie ich vor mehreren Jahren beobachtet*), verschiedene Gase bei ihrem Durchgange durch enge Röhren unter niedrigem Drucke darbieten. Und diese Wirkung der Oberflächen muss, glaube ich, Einfluss haben auf die höchst interessanten Phänomene der Diffusion der Gase, wenigstens in der Form,

*) Quarterly Journ. of Science, 1819, Vol. VII p. 106. (Ein Auszug davon in *Pogg.* Ann. Bd. XXVIII S. 354.)

in welcher Hr. *Graham* i. J. 1829 und 1831 *) und auch Hr. *Mitchell* in Philadelphia 1830 **) darüber experimentirt haben. Wahrscheinlich würde bei Anwendung einer Substanz wie Platinschwamm ein anderes Gesetz für die Diffusion der Gase unter diesen Umständen zum Vorschein gekommen sein, als man es beim Gebrauche von Gyps aufgefunden hat.

660. Ich beabsichtigte, diesem Abschnitt einen anderen folgen zu lassen über die Ladungssäulen von *Ritter* und über die sonderbaren Eigenschaften der Säulenpole oder der Metalle, durch welche Elektricität geleitet worden ist, wie sie *Ritter*, *van Marum*, *Yelin*, *De la Rive*, *Marianini*, *Berzelius* und Andere beobachtet haben. Es scheint mir, dass alle diese Erscheinungen [**189**] sich nach bekannten und mit der eben geschlossenen Untersuchung in Beziehung stehenden Grundsätzen genügend erklären lassen und nicht die Annahme eines neuen Zustandes oder einer neuen Eigenschaft erfordern. Allein da jene Versuche, besonders die von *Marianini*, eine sehr sorgfältige Wiederholung und Prüfung verlangen, so bin ich, bei der Nothwendigkeit, meine Arbeit über die elektrochemische Zersetzung weiter zu verfolgen, zur Zeit genöthigt, von den eben erwähnten Untersuchungen abzustehen.

Royal Institution, 30. Nov. 1833.

---

*) Quarterly Journ. of Science, Vol. XXVIII p. 74, & Edinb. Transaction. (*Pogg.* Ann. Bd. XVII S. 341 und Bd. XXVIII S. 331.)

**) Journ. of the Royal Institution f. 1831, p. 101. (Ein Auszug davon in *Pogg.* Ann. Bd. XXVIII S. 334.)

---

[301] Siebente Reihe.

(Philosoph. Transact. f. 1834. — Pogg. Ann. Band XXXIII.)

Vorwort.

661. Die Theorie, welche ich für den wahren Ausdruck der Thatsachen elektro-chemischer Zersetzung halte und welche ich deshalb in einer früheren Reihe dieser Untersuchungen entwickelt habe*), steht in solchem Widerspruch mit den seither aufgestellten Theorien, dass ich die grösste Schwierigkeit finde, Resultate meiner Einsicht nach richtig anzugeben, so lange ich mich auf den Gebrauch der Kunstausdrücke beschränke, die mit einer gewissen hergebrachten Bedeutung üblich sind. Von dieser Art ist der Name Pol, mit den Beiworten positiv und negativ und den damit verknüpften Ideen von Anziehung und Abstossung. Gewöhnlich heisst es: der positive Pol ziehe den Sauerstoff, die Säuren u. s. w. an, oder vorsichtiger: er bestimme deren Entwicklung auf seiner Oberfläche, und der negative Pol wirke in gleicher Weise auf Wasserstoff, brennbare Körper, Metalle und Basen. Meiner Ansicht gemäss liegt aber die bestimmende Kraft nicht an den Polen, sondern in dem zersetzt werdenden Körper; und Sauerstoff und Säuren werden zum negativen Ende eines solchen Körpers gemacht, während Wasserstoff, Metalle u. s. w. am positiven Ende desselben entwickelt werden (518. 524).

662. Um Verwirrung und Umschreibung zu vermeiden und um grössere Genauigkeit in den Ausdruck zu [302] bringen, als sonst möglich wäre, habe ich die Sache mit zwei Freunden reiflich überlegt und mit deren Beistand gewisse andere Namen gebildet, die ich zum künftigen Gebrauche vorschlage und nun definiren will. Die Pole, wie sie gewöhnlich genannt werden, sind bloss die Thore oder Wege, durch welche die Elektricität zum zersetzt werdenden Körper hinein- und heraustritt (556), sind also, wenn sie mit jenem Körper in Berührung stehen, die Grenzen seiner Erstreckung in Richtung des Stromes. Im Allgemeinen wird der Ausdruck von Metallflächen gebraucht, die mit der zersetzt werdenden Substanz

*) Klass. Heft 86. S. 56. *Pogg.* Ann. Bd. XXXII S. 401.

in Berührung stehen; ob aber die Physiker ihn ebenso allgemein von den Luft- und Wasserflächen (465. 471. 493) gebrauchen würden, gegen welche ich elektro-chemische Zersetzungen bewirkt habe, ist zweifelhaft. Statt des Namens Pol schlage ich den: Elektrode (ἤλεκτρον und ὁδος, der Weg) vor, und verstehe darunter diejenige Substanz oder vielmehr Fläche, sei sie von Luft, Wasser, Metall oder sonst einem Körper gebildet, welche in Richtung des elektrischen Stromes an den zersetzt werdenden Körper grenzt.

663. Die Oberflächen, an welchen, nach der gewöhnlichen Terminologie, der elektrische Strom zu dem zersetzt werdenden Körper hinein- oder hinaustritt, sind die wichtigsten Orte der Action und verdienen eigens unterschieden zu werden sowohl von den Polen, mit denen sie häufig, als von den Elektroden, mit denen sie immer in Berührung stehen. Nach einer Bezeichnung suchend, auf welche ich als eine normale die elektrische Richtung beziehen könnte, ausdrucksvoll hinsichtlich ihrer beiden Verschiedenheiten und frei von aller Theorie, glaubte ich eine solche in der Erde zu finden. Wenn der Magnetismus der Erde von elektrischen Strömen herrührt, welche dieselbe umkreisen, so müssen sie eine beständige Richtung haben, welche, nach unserer gegenwärtigen Sprechweise, von Osten nach Westen, oder besser, [**303**] da es dem Gedächtniss mehr zu Hülfe kommt, mit dem scheinbaren Laufe der Sonne gehen würde. Nehmen wir für irgend einen Fall von elektro-chemischer Zusammensetzung an, der zersetzt werdende Körper sei so gestellt, dass der durch ihn gehende elektrische Strom parallel und in gleicher Richtung gehe mit dem in der Erde vorhanden sein sollenden, so werden die Oberflächen, durch welche die Elektricität zur Substanz ein- und austritt, eine unveränderliche Beziehung haben und beständig dieselben Kraftverhältnisse zeigen. Hiernach schlagen wir vor: die östliche Fläche Anode (ἀνα, aufwärts, ὁδος, Weg; der Weg vom Sonnenaufgang) und die westliche Kathode (κατα, niederwärts, und ὁδος; der Weg zum Sonnenuntergang) zu nennen. Welche Veränderungen auch in unseren Ansichten über die Natur der Elektricität und elektrischen Action eintreten mögen, so müssen sie doch die angeführte natürliche Richtschnur in gleicher Richtung und zu gleichem Betrage afficiren bei jeder zersetzt werdenden Substanz, auf welche man für die Zukunft diese Ausdrücke anwenden mag, und es scheint daher kein Grund zu der Vermuthung da zu

sein, dass sie zur Verwirrung führen werden oder irgendwie falsche Ansichten zu unterstützen streben. Die Anode ist daher die Oberfläche, durch welche, unserer gegenwärtigen Terminologie gemäss, der elektrische Strom eintritt; sie ist das negative Ende des zersetzt werdenden Körpers, das, wo Sauerstoff, Chlor, Säuren u. s. w. entwickelt werden, und steht der positiven Elektrode gegenüber. Die Kathode ist die Fläche, durch welche der Strom den zersetzt werdenden Körper verlässt, ist dessen positives Ende; an ihr werden brennbare Körper, Metalle, Alkalien und Basen entwickelt und sie steht mit der negativen Elektrode in Berührung.

664. Ich werde auch in diesen Untersuchungen Gelegenheit haben, Körper nach gewissen, aus ihren elektrischen Actionen hergeleiteten Beziehungen [**304**] zusammenzustellen (822), und da ich wünsche, diese Beziehungen auszudrücken, ohne zugleich irgend eine hypothetische Ansicht einzuschliessen, so werde ich folgende Namen und Kunstausdrücke gebrauchen. Manche Körper werden direct durch den elektrischen Strom zerlegt und ihre Elemente in Freiheit gesetzt, diese schlage ich vor Elektrolyte (von *ἤλεκτρον* und *λυω*, ich löse) zu nennen. Wasser ist also ein Elektrolyt. Körper, welche, wie Salpeter- und Schwefelsäure, in secundärer Weise zerlegt werden (752. 757), sind nicht unter diesem Namen verstanden. Dann werde ich für den Ausdruck: elektro-chemisch zersetzt oft den auf gleiche Weise hergeleiteten: elektrolysirt gebrauchen, damit bezeichnend, dass der in Rede stehende Körper unter dem Einflusse der Elektricität in seine Bestandtheile zerlegt werde. Das Wort ist im Sinn und Klang analog dem: analysiren, dessen Herleitung auch ähnlich ist. Der Ausdruck: elektrolytisch ist ohne Weiteres verständlich. Salzsäure ist elektrolytisch, Borsäure nicht.

665. Endlich habe ich einen Namen nöthig, um diejenigen Körper zu bezeichnen, welche zu den Elektroden, oder, wie man sie gewöhnlich nennt, zu den Polen zu gehen vermögen. Häufig werden Substanzen elektro-negativ oder elektro-positiv genannt, je nachdem sie, unter dem vermeintlichen Einfluss einer directen Anziehung, zum positiven oder negativen Pol gehen. Allein diese Ausdrücke sind zu unbezeichnend für den Gebrauch, welchen ich von ihnen machen müsste; denn wiewohl die Ansichten vielleicht richtig sind, sind sie doch nur hypothetisch und vielleicht auch falsch; und dann fügen sie, vermöge eines zwar sehr unmerklichen

aber, weil er unausgesetzt wirkt, doch sehr gefährlichen Einflusses der Wissenschaft einen grossen Nachtheil zu, indem sie Diejenigen, welche mit den Fortschritten derselben beschäftigt sind, auf die gewohnten Ansichten einengen und beschränken. Zur Unterscheidung dieser Körper schlage [305] ich vor, diejenigen, welche zu der Anode des zersetzt werdenden Körpers gehen, Anionen (*ἀνιον*, das Hinaufgehende) und die, welche zu der Kathode gehen, Kationen (von *κατιον*, das Herabgehende) zu nennen, und wenn ich Gelegenheit habe, gemeinschaftlich von beiden zu sprechen, werde ich sie Jonen nennen. So ist Chlorblei ein Elektrolyt und wenn es elektrolysirt wird, entwickelt es zwei Jonen, Chlor und Blei; das erste ist ein Anion und das letztere ein Kation.

666. Diese Ausdrücke einmal wohl definirt, hoffe ich, durch ihren Gebrauch in den Stand gesetzt zu sein, viele Umschreibungen und Zweideutigkeiten im Ausdruck zu vermeiden. Ich bin nicht Willens, sie häufiger zu gebrauchen, als erforderlich sein wird, denn ich bin vollkommen überzeugt, dass Namen und Wissenschaft zweierlei sind*).

667. Es ist wohl zu merken, dass ich hier keine Meinung über die Natur des elektrischen Stromes ausspreche, ausser der bei einer früheren Gelegenheit geäusserten (283. 517), und dass, wiewohl ich von dem Strome rede, als ginge er von den positiven Theilen zu den negativen (663), dies doch nur zum Anschluss an die conventionelle, obgleich in gewissem Grade stillschweigende Uebereinkunft der Physiker geschieht, damit sie ein beständiges, sicheres und bestimmtes Mittel zur Bezeichnung der Richtung der Kräfte dieses Stromes haben.

[306] XIII. Von der elektro-chemischen Zersetzung.

(Fortsetzung von Abschn. XI. der V. Reihe Klass. 86 S. 65—99.)

4. Ueber einige allgemeine Bedingungen zur elektrochemischen Zersetzung.

669. Von der Entdeckung der ersten elektro-chemischen Zersetzung an bis heute hat man bemerkt, dass diejenigen Elemente, welche in dem gewöhnlichen Spiele der chemischen

*) Seit der Vorlesung dieses Aufsatzes habe ich einige der zuerst vorgeschlagenen Namen verändert, um nur solche zu gebrauchen, die zugleich einfach in ihrer Natur, klar in ihrer Bezeichnung und frei von jeder Hypothese seien.

Verwandtschaft einander am directesten entgegengesetzt sind und sich daher mit der grössten Anziehungskraft verbinden, auch am leichtesten an den entgegengesetzten Enden der in Zersetzung begriffenen Körper ausgeschieden werden (549).

670. War dies Resultat schon deutlich, da das Wasser als wesentlich für dergleichen Zersetzungen gehalten wurde und fast in jedem solchen Falle gegenwärtig war (472), so ist es jetzt noch weit deutlicher, nachdem gezeigt und bewiesen worden ist, dass das Wasser nicht nothwendig zu diesen Erscheinungen erfordert wird (474), es vielmehr in den vermeintlich ihm eigenthümlichen Wirkungen von anderen Körpern weit übertroffen wird.

671. Das Wasser hat, vermöge seiner Beschaffenheit, der Natur seiner Bestandtheile und seiner häufigen Gegenwart bei elektrolytischen Actionen, bisher vorzüglich in diesem Rufe gestanden. Wiewohl es eine durch sehr kräftige Verwandtschaft gebildete Verbindung ist, giebt es doch seine Bestandtheile unter der Einwirkung eines sehr schwachen elektrischen Stromes aus, und es ist selbst zweifelhaft, ob in seiner Gegenwart eine Elektrolysirung stattfinden könne, bei der es nicht in seine Grundbestandtheile zerlegt wird.

672. Die verschiedenen Oxyde, Chloride, Jodide und Salze (402), welche, wie ich gezeigt, im flüssigen Zustande durch den elektrischen Strom nach demselben [**307**] allgemeinen Gesetze wie das Wasser zersetzt werden, erläutern in ebenso auffallender Weise, wie thätig bei solchen Zersetzungen Elemente sind, die in ihren chemischen Beziehungen einander direct und kräftig gegenüberstehen.

673. Andererseits geben Körper, welche durch schwache Verwandtschaften zusammengehalten werden, sehr selten ihre Elemente aus. Man nehme z. B. die Gläser; viele derselben, die aus Kieselerde, Kalk, Alkali und Bleioxyd gebildet sind, lassen sich kaum für mehr als blosse Lösungen der Substanzen in einander ansehen*). Dennoch scheint Bouteillenglas, wenn es geschmolzen in die Volta'sche Säule gebracht wird, gar nicht zersetzt zu werden (408). Flintglas dagegen, welches directer entgegengesetzte Substanzen enthält, erleidet bei dieser Einwirkung schon einige Zersetzung; und wenn Bleiboratglas, welches eine bestimmte chemische Verbindung ist, zu dem

*) Philosoph. Transact. f. 1830, p. 49. (Ann. Bd. XVIII S. 515.)

Versuche genommen wird, giebt es leicht seine Bestandtheile aus (408).

674. Doch das Resultat, welches aus den erwähnten Fällen so auffallend hervorgeht, wird durch andere Fälle, wo man ein ähnliches erwarten könnte, nicht so unterstützt. Man könnte sagen, meine Theorie der elektro-chemischen Zersetzung liesse erwarten, dass alle zusammengesetzten Körper in dem Grade leichter durch den elektrischen Strom zerlegt werden würden, als ihre näheren oder entfernteren Bestandtheile durch eine stärkere Verwandtschaft verbunden wären. Ich bin nicht gewiss, ob dies eine strenge Folgerung sei aus der Theorie; wenn aber der Einwurf durch Thatsachen dargeboten sein sollte, so zweifle ich nicht, dass er durch eine innigere Bekanntschaft mit der chemischen Verwandtschaft und richtigere Vorstellung von ihr und von der Wirkungsweise eines elektrischen Stromes auf dieselbe beseitigt werden würde (518. 524); ohne diese Kenntniss trifft der Einwurf ebenso [**308**] direct jede andere Theorie der elektro-chemischen Zersetzung als die meinige; denn wenn, wie es gemeiniglich der Fall ist, angenommen wird, dass die Körper sich desto kräftiger verbinden, je directer sie in ihren Anziehungskräften einander entgegengesetzt sind, so lässt sich der Einwurf mit gleichem Gewicht einer jeden bisher aufgestellten Theorie der Elektrolysirung machen und als Stütze derjenigen, welche ich bereits gegen dieselben erhoben habe, ansehen.

675. Unter den kräftigen Verbindungen, welche nicht zersetzt werden, steht die Borsäure obenan (408). Ferner werden Schwefeljodid und die Chloride von Schwefel, Phosphor und Kohle unter den gewöhnlichen Umständen nicht zersetzt, wiewohl ihre Elemente von der Art sind, dass sich das Gegentheil erwarten liesse. Antimonchlorid (402. 690), die Kohlenwasserstoffe, Essigsäure, Ammoniak und viele andere durch die Volta'sche Säule nicht zersetzbare Körper scheinen durch eine hinlänglich starke Verwandtschaft gebildet zu sein und demnach einen solchen Gegensatz in der Natur ihrer Elemente anzudeuten, dass man zu der Erwartung berechtigt wäre, die Säule würde diese trennen, besonders da in gewissen Fällen einer blossen Lösung (530. 544), wo die Verwandtschaft verhältnissmässig sehr schwach sein muss, eine Trennung stattfindet *).

*) In Betreff der Lösungen habe ich Gründe zu der Vermuthung, dass sie wahrscheinlich keine Fälle von Ueberführungen sind. Ich

676. Es muss jedoch nicht vergessen werden, dass diese Schwierigkeit grösstentheils und vielleicht ganz abhängt von der Abwesenheit des Leitvermögens, welche den Durchgang des Stromes und dadurch auch die Wirkung desselben verhindert. Alle bekannten Verbindungen, welche starr Nichtleiter, flüssig aber Leiter sind, werden zersetzt, mit vielleicht alleiniger Ausnahme des [**309**] Quecksilberjodids (679. 691); und selbst das Wasser, welches seine Elemente beim Durchgang des Stromes so leicht ausgiebt, erleidet, wenn es völlig rein ist, kaum eine Veränderung, weil es dann ein sehr schlechter Leiter ist.

677. Sollte es späterhin bewiesen werden, dass das Ausbleiben der Zersetzung in den Fällen, wo sie aus chemischen Betrachtungen stark zu erwarten wäre (669. 672. 674), von der Abwesenheit oder dem Mangel an Leitvermögen herrühre, so würde auch zugleich bewiesen sein, dass Zersetzung von Leitung abhänge und nicht die letztere von der ersteren (413). Beim Wasser scheint dies sehr nahe entschieden zu sein. Andererseits ist der Schluss fast unabweisbar, dass bei den Elektrolyten das Durchlassungsvermögen für Elektricität von deren Zersetzbarkeit abhängt, indem sie nur so lange zersetzt werden, als sie im Besitz dieses Vermögens sind, und zwar im Verhältniss zur Menge der getrennten Elemente (821). Ich mag mich jedoch für jetzt nicht dabei aufhalten, diesen Punkt experimentell zu discutiren.

678. Wenn eine Verbindung Elemente enthält, welche bekanntermaassen zu den entgegengesetzten Enden der Voltaschen Säule gehen, so scheinen doch die Verhältnisse, in welchen sie vorhanden sind, innig verknüpft mit der Zersetzbarkeit oder Unzersetzbarkeit ihrer Verbindung. So ist Zinnchlorür sehr leitend und zersetzbar (402), während Zinnchlorid weder leitet noch zersetzt wird (406). Zinnjodür, wenn flüssig, wird zersetzt (402), Zinnjodid nicht (405). Quecksilberjodid, geschmolzen, wird nicht zersetzt (691), wiewohl es doch leitet; ich vermochte nicht, es mit dem Jodür zu vergleichen, da das letztere in der Hitze in Quecksilber und Jodid zerfällt.

679. Diese wichtigen Verschiedenheiten veranlassten mich, gewisse binäre Verbindungen zu prüfen, um zu ermitteln, ob ein die Zersetzbarkeit gemäss irgend einer Beziehung

---

beabsichtige diese Betrachtung bei einer passenden Gelegenheit wieder aufzunehmen.

zu den Aequivalenten der Elemente regulirendes Gesetz zu entdecken sei. Unter den eben erwähnten [310] Verbindungen waren nur die niederen Stufen zersetzbar, und wenn man die Substanzen, welche zur Erläuterung der Strenge und Allgemeinheit des von mir entdeckten Gesetzes (402) der Leitung und Zersetzung angeführt wurden, nachsieht, so findet man, dass alle demselben unterworfenen Oxyde, Chloride und Jodide, mit Ausnahme des Antimonchlorids und Quecksilberjodids (wozu jetzt vielleicht noch das Quecksilberchlorid hinzugefügt werden kann), auch zersetzbar sind, während viele andere höhere Verbindungen derselben Elemente nicht dem Gesetz unterliegen und auch nicht zersetzt werden (405. 406).

680. Die strengsten Ausnahmen von diesem allgemeinen Resultat machen, wie es scheint, Körper, wie Schwefel-, Phosphor-, Salpeter-, Arsen- und manche andere Säure.

681. Beim Experimentiren mit Schwefelsäure fand ich keinen Grund zu glauben, dass sie an sich die Elektricität leite oder von ihr zersetzt werde, wiewohl ich früher dieser Meinung gewesen war (552). Sehr concentrirt ist sie ein viel schlechterer Leiter als verdünnt *). Wird sie dann der Wirkung einer kräftigen Batterie unterworfen, so erscheint Sauerstoff an der Anode oder positiven Elektrode, wiewohl viel davon davon absorbirt wird (728), Wasserstoff und Schwefel erscheinen an der Kathode oder negativen Elektrode. Nun war bei mir das Wasserstoffgas immer rein, nicht geschwefelt, und gegen den Schwefel in unzureichender Menge, so dass offenbar bei der Zersetzung Wasser mit zerlegt worden sein musste. Ich bemühte mich, den Versuch mit wasserfreier Schwefelsäure anzustellen. Diese schien mir im Zustande der Schmelzung kein Leiter zu sein, auch nicht zersetzt zu werden; doch hatte ich von der trockenen Säure nicht genug zur Hand, um diesen Punkt genügend zu entscheiden. Ich glaube indess, dass, wenn durch Wirkung der Säule auf Schwefelsäure Schwefel erscheint, dies in Folge [311] einer secundären Action geschieht, und dass die Säure selbst nicht elektrolysirbar ist (757).

682. Phosphorsäure, glaube ich, ist in demselben Fall; wegen der Schwierigkeit, mit schmelzender wasserfreier Phosphorsäure zu operiren, habe ich jedoch die Entscheidung dieses Punktes unmöglich gefunden. Phosphorsäure, die einmal Wasser

*) *De la Rive.*

enthält, kann durch Hitze allein nicht von demselben befreit werden. Und wenn man sie erhitzt, verfliegt die wasserhaltige Säure. Als Phosphorsäure, auf dem ringförmigen Ende eines Drahtes (401) geschmolzen, der Einwirkung des Volta'schen Apparats ausgesetzt wurde, leitete sie und zersetzte sich; allein immer ward an der negativen Elektrode ein Gas, ich glaube Wasserstoffgas, entwickelt und der Draht wurde nicht so angegriffen, als es bei Abscheidung von Phosphor der Fall gewesen sein würde. Auch wurde Gas an der positiven Elektrode entwickelt. Aus allen diesen Thatsachen schliesse ich, dass Wasser und nicht die Säure zersetzt ward.

683. Arsensäure. Sie leitete und zersetzte sich; allein sie enthielt Wasser, und ich war zur Zeit nicht im Stande auszumitteln, ob sich schmelzende wasserfreie Arsensäure darstellen lasse. Sie bildet also für jetzt keine Ausnahme von dem allgemeinen Fall.

684. Salpetrige Säure, dargestellt durch Destillation von salpetersaurem Blei und in Berührung mit starker Schwefelsäure gehalten, fand sich leitend und langsam zersetzbar. Eine nähere Untersuchung liess jedoch stark glauben, dass Wasser zugegen war, und dass von diesem die Zersetzung und Leitung abhing. Ich bemühte mich, eine vollkommen wasserfreie Portion zu bereiten, konnte aber nicht die erforderliche Zeit darauf verwenden, um ein unzweifelhaftes Resultat zu erhalten.

685. Salpetersäure wird, glaube ich, nicht direct durch den elektrischen Strom zersetzt. Da mir Thatsachen fehlen, um den Unterschied zwischen primärer und secundärer **[312]** Zersetzung zu erläutern, so will ich hier bloss auf sie verweisen (752).

686. Dass diese Mineralsäuren mit Leichtigkeit die Leitung und Zersetzung beim Wasser herbeiführen, ist kein Beweis, dass sie an sich selbst im Stande sind, diese Wirkungen zu begünstigen oder zu erleiden. Borsäure thut dasselbe, ohne zersetzbar zu sein. Hr. *de la Rive* giebt an, dass auch Chlor dies Vermögen besitze, wiewohl es, als eine elementare Substanz, dasselbe nicht seiner Zersetzbarkeit verdanken kann.

687. Schwefelchlorid leitet nicht und wird auch nicht zersetzt. Es besteht aus gleichen Atomen seiner Elemente, macht aber deswegen keine Ausnahme von der Regel (679), welche nicht behauptet, dass alle Verbindungen aus gleich viel Atomen der Elemente zersetzbar seien, sondern dass die zersetzbaren eine solche Zusammensetzung haben.

688. Phosphorchlorür ist weder leitend noch zersetzbar.

689. Kohlenchlorür nicht leitend und nicht zersetzbar. Ich unterwarf auch den Chlorkohlenwasserstoff aus ölbildendem Gase und Chlor der Wirkung des elektrischen Stromes, fand ihn aber ebenfalls weder leitend noch zersetzbar.

690. Was die Ausnahmen (679) betrifft, so verschwinden einige von ihnen bei näherer Untersuchung. Frisch bereitetes Antimonchlorür (eine Verbindung von 1 At. Antimon und $1^1/_2$ At. Chlor) wurde in eine Röhre (s. Fig. 13 auf S. 76) gebracht und, als es geschmolzen war, der Wirkung des Stromes ausgesetzt, wobei die positive Elektrode aus Graphit bestand. Anfangs ging keine Elektricität durch und keine Zersetzung war sichtbar; als aber die positive und negative Elektrode in dem Chlorür näher aneinander gebracht wurden, trat eine schwache Wirkung ein und es ging ein schwacher Strom hindurch. Der Effect war aber im Ganzen so gering [**313**] (wiewohl völlig auf das zuvor gegebene Gesetz zurückführbar) und der in allen übrigen Fällen eintretenden Zersetzung und Leitung so unähnlich, dass ich sie der Gegenwart einer kleinen Menge von Wasser (zu welchem dieses und viele andere Chlorüre eine starke Anziehung haben, so dass wasserhaltige Chlorüre entstehen) oder vielleicht von dem wahren Chlorür, bestehend aus 1 At. von jedem seiner Elemente, zuschreibe (695. 796).

691. Quecksilberjodid, auf gleiche Weise untersucht, isolirte deutlich, so lange es starr war, leitete aber im flüssigen Zustande, übereinstimmend mit dem Gesetz der Liquido-Conduction (402); allein es kam keine Zersetzung zum Vorschein. Es erschien kein Jod an der Anode und kein Quecksilber oder keine andere Substanz an der Kathode. Der Fall bildet also keine Ausnahme von der Regel, dass bloss Verbindungen aus gleich viel Atomen zersetzbar sind; allein es bildet eine und, wie ich glaube, die einzige Ausnahme von dem Satz, dass alle dem Gesetz der Liquido-Conduction unterworfenen Körper zersetzbar sind. Ich bin jedoch zu glauben geneigt, dass in dem Quecksilberjodid eine Portion Quecksilberjodür gelöst geblieben war und dass die schwache Leitung von der langsamen Zersetzung des letzteren herrührte. Jodid würde dann als secundäres Resultat an der Anode gebildet werden und ebenso würde das

Quecksilber an der Kathode als secundäres Resultat Jodür erzeugen. Diese beiden Körper würden sich aber mit der flüssigen Masse vermischen, und so würde, ungeachtet der fortwährenden Zersetzung, keine wirkliche Trennung erfolgen.

692. Als Quecksilberchlorid dem Volta'schen Strom ausgesetzt ward, leitete es im starren Zustande nicht, wohl aber im flüssigen. Ich glaube auch, dass es im letzteren Fall zersetzt wurde; allein es sind hier viele störende Umstände vorhanden, ohne deren nähere Untersuchung sich kein zuverlässiger Schluss ziehen lässt.

693. Gewöhnliches Antimonoxyd im flüssigen Zustande [**314**] dem Volta'schen Strom ausgesetzt, wird auch zersetzt, allein aus fremden Ursachen hört die Zersetzung bald auf (402. 802). Dieses Oxyd besteht aus 1 At. Antimon und $1^1/_2$ At. Sauerstoff und bildet daher eine Ausnahme von dem angenommenen Gesetz. Beim Arbeiten mit diesem Oxyd und dem Chlorür beobachtete ich jedoch Thatsachen, welche mich vermuthen liessen, dass die Verbindungen, welche gewöhnlich Oxyd und Chlorür (Protochlorid) genannt werden. andere Verbindungen, bestehend aus einem und einem Atome, enthalten, welche die wahren Protoverbindungen sind und, für den Fall des Oxyds, die oben beschriebene Zersetzung veranlassten.

694. Das gewöhnliche Schwefelantimon wird als die Verbindung mit der kleinsten Schwefelmenge und als proportional in seiner Zusammensetzung mit dem gewöhnlichen Oxyd angesehen. Allein ich finde, dass bei dem Zusammenschmelzen desselben mit metallischem Antimon ein neues Sulfuret gebildet wird, welches mehr Metall als das erstere enthält und sich, wenn es geschmolzen ist, deutlich unterscheidet sowohl von dem reinen Metall, als andererseits von dem gewöhnlichen grauen Sulfuret. Nach einigen rohen Versuchen betrug das von dem grauen Schwefelantimon aufgenommene Metall halb so viel, als das vorher schon darin befindliche, in welchem Falle das neue Sulfuret aus 1 At. Schwefel und 1 At. Antimon bestehen würde.

695. Als dieses neue Sulfuret in Salzsäure gelöst ward, schien es mir, ungeachtet sich ein wenig Antimon abschied, dass das wahre Protochlorid, bestehend aus gleich viel Atomen der Bestandtheile, gebildet wurde, und dass daraus wieder durch Alkalien u. s. w. das wahre Protoxyd, bestehend aus gleich viel Atomen, erhalten werden konnte.

Ich wollte mich indessen nicht dabei aufhalten, diesen Gegenstand direct durch eine Analyse zu ermitteln.

696. Ich glaube jedoch, dass es ein solches Oxyd [**315**] giebt, dass es oft und in veränderlicher Menge in dem gewöhnlichen Protoxyd vorhanden ist, dass daraus die Unsicherheit in dem Resultate der Analyse und die oben beschriebene elektrolytische Zersetzung entsprungen ist.

697. Aus Allem scheint es mir wahrscheinlich, dass alle die binären Verbindungen elementarer Körper, welche flüssig, aber nicht starr, dem Gesetze der Liquido-Conduction gemäss (394) elektrolysirbar sind, aus gleich viel Atomen ihrer Elemente bestehen; und vielleicht ist es Folge ihrer Abweichung von dieser Einfachheit der Zusammensetzung, dass Borsäure, Ammoniak, Chloride, Jodide und viele andere directe Verbindungen von Elementen unzersetzbar sind.

698. Bei den Salzen und Verbindungen von zusammengesetzten Körpern scheint diese einfache Beziehung nicht mehr gültig zu sein. Ich konnte dies nicht durch doppeltschwefelsaure Salze entscheiden, denn so lange das zweite Atom Säure da war, wurde auch Wasser damit zurückgehalten. Das schmelzende Salz zeigte daher Leitung und Zersetzung; allein es erschien auch immer Wasserstoff an der negativen Elektrode.

699. Durch Erhitzen und endliches Schmelzen von phosphorsaurem Natron-Ammoniak wurde doppelt-phosphorsaures Natron bereitet. Dieses leitete und wurde zersetzt; allein es erschien ein wenig Gas an der negativen Elektrode, und wiewohl ich glaube, dass das Salz elektrolysirt ward, konnte ich mich doch nicht ganz überzeugen, dass das Wasser vollständig entfernt worden war.

700. Es wurde nun doppelt-borsaures Natron bereitet, was, wie ich glaube, einen einwurfsfreien Fall darbietet. Als es geschmolzen war, leitete es und zersetzte sich; an beiden Elektroden erschien Gas, und selbst [**316**] als die Borsäure bis zu drei Atomen vermehrt wurde, fand dieselbe Wirkung statt.

701. Diese Klasse binärer Verbindungen scheint demnach nicht demselben einfachen Gesetze unterworfen zu sein, wie die vorhergehende Klasse. Ob wir Gründe finden werden, sie als blosse Lösungen von Verbindungen aus gleich viel Atomen in dem Ueberschuss der Säure zu betrachten, ist eine Frage, welche, nebst einigen scheinbaren Ausnahmen unter den

Sulfureten, künftigen Untersuchungen zur Entscheidung überlassen bleiben muss

702. Bei jeglicher Untersuchung dieser Art muss man mit grosser Vorsicht das Wasser ausschliessen; denn wenn es zugegen ist, werden häufig secundäre Effecte bewirkt, die oft eine elektro-chemische Zersetzung der Substanz anzudeuten scheinen, wenn wirklich keine echte eingetreten ist (742 etc.).

703. Es ist klar, dass alle die Fälle, wo keine Zersetzung eintritt, vom Mangel an Leitung abhängen (677. 413); doch wird dadurch keineswegs das Interesse verringert, welches erregt werden muss, wenn man sieht, ein wie grosser Unterschied in der Wirkung nicht durch die Natur, sondern bloss durch das Verhältniss der Elemente hervorgebracht wird, besonders wenn irgend ein Versuch gemacht wird zur Erläuterung und Auseinandersetzung der schönen, von Sir *Humphry Davy* aufgestellten*) und von *Berzelius* und anderen ausgezeichneten Physikern erläuterten Theorie, dass die gewöhnliche chemische Verwandtschaft bloss das Resultat der elektrischen Anziehungen unter den Körpertheilchen sei.

5. Ueber einen neuen Messer der Volta'schen Elektricität.

704. Als ich die gemeine und Volta'sche Elektricität auf ein Normalmaass zurückzuführen suchte (377), und ferner, als ich meine Theorie der elektro-chemischen Zersetzung [**317**] aufstellte (504. 505. 510), sagte ich bereits, dass die chemisch zersetzende Wirkung des Stromes constant ist für eine constante Menge von Elektricität, ungeachtet der grössten Verschiedenheiten in deren Abstammung, deren Intensität, der Grösse der angewandten Elektroden, der Natur der von ihr durchströmten Leiter (oder Nichtleiter) (307) oder anderen Umständen. Die entscheidenden Beweise von der Wahrheit dieser Angaben werde ich nun sogleich geben (783 u. ff.).

705. Ich bemühte mich, nach diesem Gesetz ein Instrument zu construiren, welches die durch dasselbe gegangene Elektricität mässe und welches, wenn es in die Bahn des zu irgend einem besonderen Versuch angewandten Stromes gestellt wurde, nach Belieben entweder als ein vergleichendes Normal-

---

*) Philosoph. Transact. 1807, p. 32. 39, und 1826, p. 387 u. 389.

maass (standard) des Effects oder als ein positiver Messer dieses subtilen Agens gebraucht werden könnte.

706. Keine Substanz ist besser geeignet, unter den gewöhnlichen Umständen den anzeigenden Körper in solch einem Instrument abzugeben, als das Wasser. Denn wenn es durch Zusatz von Säuren oder Salzen zu einem besseren Leiter gemacht wird, wird es mit Leichtigkeit zersetzt, seine Elemente lassen sich in vielen Fällen, ohne Störung durch secundäre Actionen, erhalten und sammeln, und, da sie gasförmig sind, befinden sie sich in dem vortheilhaftesten physikalischen Zustand zur Trennung und Messung. Wasser, angesäuert durch Schwefelsäure, ist daher die Substanz, welche ich gewöhnlich anwende, wiewohl es in besonderen Fällen oder Formen des Versuchs zweckmässiger sein mag, andere Körper zu gebrauchen (843).


Fig. 5.

707. Die erste Vorsicht, welche bei der Construction des Instruments zu nehmen war, bestand darin, die Wiederverbindung der entwickelten Gase zu verhindern, welche die positive Elektrode so leicht zu bewirken vermag (571). Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Formen [**318**] des Zersetzungsapparats angewandt. Die erste bestand aus zwei geraden Röhren, von denen jede einen in ihrem verschlossenen Ende hermetisch befestigten Platindraht und eine daran mit Gold gelöthete Platinplatte enthielt (Fig. 5). Die Röhren waren ungefähr 8 Zoll lang und 0,7 Zoll im Durchmesser und graduirt. Die Platinplatten waren etwa 1 Zoll lang, so breit, als es die Röhren erlaubten, und den Mündungen der Röhren so nahe gebracht, als es die sichere Auffangung der entwickelten Gase zuliess. In gewissen Fällen, wo es erforderlich war, die Gase an einer möglichst kleinen Fläche zu entwickeln, war die Platte fortgelassen und dafür der Draht am Ende bloss ringförmig umgebogen (Fig. 6). Wenn diese Röhren als Messer gebraucht werden sollten, wurden sie mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und in eine Schale mit derselben Flüssigkeit umgekehrt (Fig. 7), in einer schiefen Stellung, und mit ihren Mündungen so an einander gebracht, dass möglichst wenig von der zu zersetzenden Flüssigkeit dazwischen war, auch in solcher


Fig. 6.

Richtung, dass die Platten sich in Verticalebenen befanden (720).

708. Eine andere Form des Apparats war die in Fig. 8 abgebildete. Die Röhre ist in der Mitte gebogen, eines ihrer Enden zugeschmolzen und in diesem Ende ein Draht *a* mit Platte befestigt, so weit herabgehend, dass letztere der Biegung möglichst nahe sich befand, aber doch noch alles an ihr entwickelte Gas in dem verschlossenen Arme gesammelt werden konnte. Auch die Ebene dieser Platte ist vertical (720). Die andere Metallplatte *b* wird, wenn die Zersetzung vorgenommen werden soll, möglichst dicht an die Biegung geschoben, so jedoch, dass das Gas nicht in den verschlossenen Arm treten, sondern frei entweichen kann.

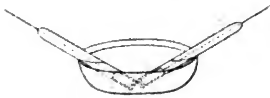


Fig. 7.

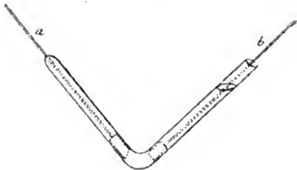


Fig. 8.

709. Die dritte Form des Apparats enthält beide Elektroden in derselben Röhre. Die Durchlassung der Elektricität und die daraus erfolgende Zersetzung ist hierbei [319] weit rascher, als bei getrennten Röhren. Das aufgefangene Gas ist die Summe der an beiden Elektroden entwickelten Portionen, und das Instrument ist besser als eines der früheren zum Messer der in gewöhnlichen Fällen durchgelassenen Menge von Volta'scher Elektricität geeignet. Es besteht aus einer geraden, oben zugeschmolzenen und graduirten Röhre (Fig. 9), durch deren Seiten eingeschmolzene Platindrähte gehen, die zwei Platinplatten halten. Die Röhre ist in eine der Mündungen einer zweihalsigen Flasche eingetrieben; wenn die Flasche zur Hälfte oder zu Zweidrittel mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist, wird die Säure beim Neigen in die Röhre fliessen und sie füllen. Wird ein elektrischer Strom durch das Instrument geleitet, so sammeln sich die an den Platten

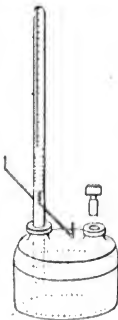


Fig. 9.

entwickelten Gase in dem oberen Theil der Röhre, ohne der Wiedervereinigungskraft des Platins ausgesetzt zu sein.

710. Eine andere Form des Instruments ist die Fig. 10.

711. Eine fünfte Form ist in Fig. 11 abgebildet. Diese habe ich bei Versuchen, die mehrere Tage dauern und bei denen grosse Gasmengen gesammelt werden müssen, ausserordentlich nützlich gefunden. Sie wird auf einem schweren Fuss befestigt und hat die Gestalt einer kleinen Retorte, welche die beiden Elektroden enthält. Der Hals ist eng und so lang, dass er das Gas in eine auf einer kleinen pneumatischen Wanne stehende Flasche führt. Die Elektrodenkammer ist an dem im Gestell befestigten Theile hermetisch verschlossen, 5 Zoll lang und 0,6 Zoll im Durchmesser; der Hals 9 Zoll lang und inwendig 0,4 Zoll im Durchmesser. Die Figur wird vollends die Construction versinnlichen.

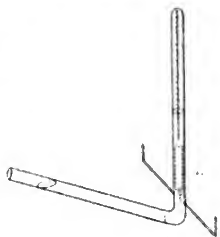


Fig. 10.

712. Es ist wohl kaum zu bemerken nöthig, dass bei allen diesen Apparaten sie sowohl als die beiden Drähte, welche mit der einem elektrischen Strom ausgesetzten Substanz verbunden sind, so weit isolirt werden müssen, [320] dass man die Gewissheit habe, alle durch den einen Draht gegangene Elektricität sei auch durch den anderen geströmt.

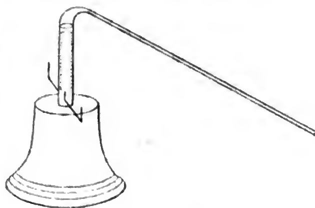


Fig. 11.

713. Nächst der Vorsicht, die Gase, nach ihrer Vermischung, ausser Berührung mit dem Platin aufzufangen, war nun nöthig, das Gesetz der bestimmten elektrolytischen Action wenigstens beim Wasser unter allen Umständen zu prüfen, um, neben der Ueberzeugung von seiner Richtigkeit, auch Kenntniss von jenen störenden Umständen zu erlangen, gegen die man sich in der Praxis zu hüten habe.

714. Zuerst wurde untersucht, welchen Einfluss die Grösse

der Elektrode habe, und zu dem Ende wurden Instrumente wie die zuletzt beschriebenen (709. 710. 711) angewandt. Eines derselben hatte Platten von 0,7 Zoll Breite und nahe 4 Zoll Länge, ein zweites Platten von nur 0,5 Zoll Breite und 0,8 Zoll Länge, ein drittes Drähte von 0,02 Zoll Durchmesser und 3 Zoll Länge und ein viertes dergleichen Drähte, aber nur von 0,5 Zoll Länge. Dennoch wurde, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt hatte und, neben einander gestellt, von einem gemeinschaftlichen Strom durchwandern liess, in allen sehr nahe dieselbe Menge Gas entwickelt. Der Unterschied war bald zu Gunsten des einen, bald zu Gunsten des anderen; allein als allgemeines Resultat ergab sich, dass die grösseren Gasmengen an der kleineren Fläche der Drähte entwickelt wurden.

715. Aehnliche Versuche wurden mit der einfachen Platte, sowohl in geraden (707) als gebogenen Röhren (708), angestellt, und mit gleichem Erfolg; und wenn diese Apparate mit den früheren auf verschiedene Weise so zusammengestellt wurden, dass sie gemeinschaftlich denselben elektrischen Strom durchlassen mussten, war das Resultat in Bezug auf die Gleichheit der Gasmengen an grossen und kleinen Metallflächen beständig dasselbe. Ein Instrument mit zwei Drähten entwickelte 74,3 Volumen [**321**] vom Gasgemenge, ein anderes mit zwei Platten 73,25 Volumen, während die Summe von dem in zwei getrennten Röhren aufgefangenen Sauerstoff- und Wasserstoffgas 73,65 Volumen betrug. Bei einem anderen Versuch waren die Volumen: 55,3, 55,3 und 54,4.

716. Es wurde jedoch bei diesen Versuchen beobachtet, dass sich in den Röhren mit einer einzigen Platte (707) mehr Wasserstoff an der negativen Elektrode entwickelte, als dem Sauerstoff an der positiven Elektrode entsprach und im Allgemeinen auch mehr als dem Sauerstoff und Wasserstoff in einer Röhre mit zwei Platten proportional war. Bei näherer Untersuchung wurde ich dahin geführt, diesen Umstand und die Unterschiede zwischen Drähten und Platten (714) in der Löslichkeit der Gase, besonders des an der positiven Elektrode entwickelten, begründet zu sehen.

717. Wenn die beiden Elektroden, positive und negative, gleiche Oberfläche haben, sind die Blasen, die in verdünnter Schwefelsäure von ihnen aufsteigen, immer verschieden im Charakter. Die an der positiven Platte sind ausserordentlich klein und lösen sich, wegen vollkommener Reinheit der

Metallfläche (633), von jeder Stelle derselben augenblicklich ab; so lange sie in der Flüssigkeit sind, geben sie derselben, vermöge ihrer Anzahl und Kleinheit, ein trübes Ansehen, werden leicht durch Strömungen herabgeführt und bieten daher der Flüssigkeit nicht nur eine weit beträchtlichere Berührungsfläche dar, als es grössere Blasen thun würden, sondern werden auch viel länger in Mengung mit derselben erhalten. Dagegen sind die Blasen an der negativen Oberfläche, ungeachtet sie ein zwei Mal so grosses Volum als die an der positiven Elektrode ausmachen, sehr gering an Zahl. Sie steigen nicht so allgemein von jeder [**322**] Stelle der Oberfläche empor, sondern scheinen an bestimmten Punkten entwickelt zu werden, und, wiewohl weit grösser, scheinen sie am Metall zu kleben, lösen sich mit Schwierigkeit von ihm und steigen, einmal abgetrennt, sogleich zur Oberfläche der Flüssigkeit. Besitzen demnach Sauerstoff und Wasserstoff unter ähnlichen Umständen auch gleiche Fähigkeit, sich im Wasser zu lösen oder mit ihm zu verbinden, so ist doch unter den gegenwärtigen Bedingungen der Sauerstoff bei weitem am meisten der Lösung ausgesetzt. Allein wenn man das wohlbekannte Vermögen des letzteren, mit Wasser eine Verbindung einzugehen, erwägt, so darf man sich nicht mehr wundern, wenn diese Verbindung in geringer Menge an der positiven Elektrode gebildet wird; und in der That rührt wahrscheinlich die Bleichkraft, welche einige Physiker bei der Flüssigkeit an dieser Elektrode beobachtet haben, wenn auch Chlor und ähnliche Körper sorgfältig ausgeschlossen worden waren, von dem auf diese Weise gebildeten Wasserstoffhyperoxyd (oxydirten Wasser) her.

718. Dass an Drähten mehr Gas als an Platten entwickelt wird, schreibe ich dem Umstand zu, dass, weil in gleichen Zeiten gleiche Mengen entwickelt werden, die Blasen an den Drähten, in Bezug auf jedwede Stelle der Oberfläche, sich rascher erzeugten und grösser sein müssen, folglich mittelst einer weit kleineren Oberfläche und eine viel kürzere Zeit hindurch mit der Flüssigkeit in Berührung stehen, als die an den Platten, daher denn von ihnen weniger gelöst und mehr aufgefangen wurde.

719. Noch eine andere Wirkung trat ein, besonders beim Gebrauche grosser Elektroden, welche sowohl eine Folge als ein Beweis war von der theilweisen Lösung des Gases daselbst. In dem gesammelten Gase fand sich nämlich bei

näherer Untersuchung ein geringer Antheil Stickstoff. Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dass, wenn durch Wasser oder Lösungen Blasen eines nur wenig darin löslichen Gases durchgetrieben werden, [323] ein Theil dieses Gases, indem es sich löst, einen Theil von dem zuvor mit der Flüssigkeit verbundenen Gase austreibt. So verhält es sich bei den in Rede stehenden Zersetzungen. Ein Theil des Sauerstoffs löst sich und vertreibt einen Theil der Luft oder wenigstens des Stickstoffs, der zuvor mit der Säure (Schwefelsäure) verbunden war; dieser Vorgang muss bei grossen Platten am beträchtlichsten sein, weil das an ihnen entwickelte Gas sich in den günstigsten Umständen für die Lösung befindet.

720. In der Absicht, diese Lösung des Gases möglichst zu vermeiden, gab ich den Platten eine verticale Lage (707. 708), damit die Blasen schnell in die Höhe entwichen und die herabsteigenden Ströme in der Flüssigkeit keinen aufsteigenden Gasströmen begegneten. Diese Vorsichtsmaassregel trägt viel zur Erlangung constanter Resultate bei, besonders bei den später zu erwähnenden Versuchen, wo eine andere Flüssigkeit als verdünnte Schwefelsäure, z. B. Kalilösung, angewandt wurde.

721. Die aus der eben erwähnten Löslichkeit entspringenden Unregelmässigkeiten in den Anzeigen des vorgeschlagenen Messers sind jedoch nur klein und können durch Vergleichung der Resultate von zwei oder drei Versuchen sehr nahe berichtigt werden. Sie lassen sich auch fast ganz vermeiden, wenn man eine Lösung wählt, die sie im schwächsten Grade begünstigt (728), und überdies, wenn man den Wasserstoff sammelt und als anzeigendes Gas benutzt; denn da dieser weit weniger löslich ist als Sauerstoff, zwei Mal schneller und in grösseren Blasen (717) entwickelt wird, so lässt er sich vollständig und in grösserer Reinheit auffangen.

722. Aus den vorherigen und vielen anderen Versuchen geht hervor, dass eine Veränderung in der Grösse der Elektrode keine Veränderung bewirkt in der chemischen Action, die eine gegebene Menge Elektricität auf Wasser ausübt.

[324] 723. Der nächste Punkt, in Betreff dessen das Princip einer constanten elektro-chemischen Action geprüft ward, war die Veränderung der Intensität. Zunächst wurden die vorhergehenden Versuche wiederholt mit Batterien von gleicher Anzahl Platten, stark und schwach geladen.

Allein die Resultate waren sich gleich. Dann wurden sie wiederholt mit Anwendung von Batterien, einmal von 40 und das andere Mal nur von 5 Plattenpaaren; allein die Resultate waren auch jetzt dieselben. Veränderungen in der Intensität, veranlasst durch Unterschiede in der Stärke der Ladung oder Anzahl der Plattenpaare (Alternations), bewirken also, was die gleiche Action kleiner und grosser Elektroden betrifft, keine Verschiedenheit.

724. Jedoch beweisen diese Resultate nicht, dass eine Veränderung in der Intensität des Stromes nicht von einer entsprechenden Veränderung in den elektro-chemischen Effecten begleitet werde, da die Wirkung an allen Flächen zugleich könnte vermehrt worden sein. Diese Mangelhaftigkeit des Beweises wird jedoch vollständig gehoben durch die früheren Versuche mit Elektroden von verschiedener Grösse (size); denn bei einer Veränderung in der Grösse dieser Elektroden musste eine Veränderung in der Intensität eingetreten sein. Die Intensität eines elektrischen Stromes, welcher Leiter von gleicher Natur, Beschaffenheit und Länge durchläuft, verhält sich wahrscheinlich wie die Menge der Elektricität, die einen gegebenen, auf dem Strome senkrechten Querschnitt durchläuft, dividirt durch die Zeit (360, Anmerkung); und wenn daher grosse Drähte und Platten durch eine gleiche Strecke des zu zersetzenden Leiters getrennt wurden (714), während durch beide Vorrichtungen ein elektrischer Strom ging, musste die Elektricität, was die Spannung betrifft, zwischen den Platten sich in einem ganz anderen Zustand als zwischen den Drähten befinden, wiewohl die chemischen Resultate gleich waren.

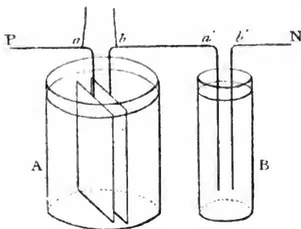


Fig. 12.

[325] 725. Der Intensitätsunterschied unter den beschriebenen Umständen lässt sich leicht experimentell erweisen, wenn man zwei Zersetzungsapparate wie Fig. 12 einrichtet, wo eine und dieselbe Flüssigkeit der zersetzenden Kraft eines und desselben Stromes ausgesetzt ist, nur dass er im Gefäss *A* zwischen zwei Platten und im Gefäss *B* zwischen zwei Drähten

übergeht. Wird ein dritter Zersetzungsapparat (z. B. Fig. 11) mit den Drähten bei *a* und *b* (Fig. 12) verbunden, so dient er durch den in ihm eintretenden Grad von Zersetzung hinreichend gut als Anzeiger des relativen Intensitätszustandes der beiden Platten, und wenn man ihn dann in gleicher Weise als Anzeiger des Zustandes bei *a'* und *b'* anwendet, wird er durch die in ihm eintretende Steigerung der Zersetzung zeigen, um wie viel die Intensität hier grösser ist, als an den früheren Punkten. Die Enden *P* und *N* müssen natürlich während der ganzen Zeit fortwährend mit der Volta'schen Batterie verbunden bleiben.

726. Eine dritte Form des Experiments, bei welchem ein Intensitätsunterschied erhalten wurde, um das Princip der gleichen chemischen Action zu prüfen, bestand darin, drei Volta-Elektrometer so aufzustellen, dass der elektrische Strom, nachdem er durch einen derselben gegangen war, sich in zwei Theile theilen musste, die sich, nachdem jeder eins der beiden übrigen Instrumente durchlaufen hatte, wiederum vereinigten. Die Summe der Zersetzung in den beiden letzten Gefässen war stets gleich der Zersetzung in dem ersteren Gefäss. Allein in der Intensität konnte jeder Stromtheil nicht dem ursprünglichen Strome gleich sein, folglich hat eine Intensitätsveränderung keinen Einfluss auf die Resultate, wenn die Elektricitätsmenge dieselbe bleibt. Der Versuch löst sich wirklich einfach in eine Vergrösserung der Elektroden auf (725).

727. Der dritte Punkt, hinsichtlich dessen der Satz von der gleichen elektro-chemischen Action auf Wasser [**326**] geprüft ward, war die Veränderung in der Stärke der angewandten Lösung. Um das Wasser leitend zu machen, war ihm Schwefelsäure hinzugefügt (707), und es konnte daher scheinen, dass diese Substanz, wie viele andere, das Wasser, bei gleich bleibender Elektricitätsmenge, zersetzbarer mache. Allein es zeigte sich, dass dieses nicht der Fall war. Verdünnte Schwefelsäure von verschiedener Stärke wurde in verschiedene Zersetzungsapparate gebracht und gleichzeitig einem und demselben elektrischen Strome ausgesetzt (714). Wie zuvor zeigten sich geringe Unterschiede, zuweilen in einem, zuweilen in dem anderen Strome, allein das Endresultat war, dass bei allen diesen Lösungen genau dieselbe Menge Wasser durch dieselbe Elektricitätsmenge zersetzt wurde, wiewohl bei einigen die Schwefelsäure sieben Mal so

viel als bei anderen betrug. Die stärkste Säure hatte das specifische Gewicht 1,495, die übrigen ein geringeres.

728. Bei Anwendung einer Säure von 1,336 spec. Gew. waren die Resultate am gleichförmigsten und Sauerstoff und Wasserstoff am häufigsten im richtigen Verhältniss zu einander. Solch eine Säure gab bei Einwirkung eines gleichen Stromes mehr Gas als eine schwächere, vermuthlich weil sie es weniger löste. War die Säure sehr stark, fand ein merkwürdiges Verschwinden des Sauerstoffs statt. Eine Mischung von zwei Maass starken Vitriolöls mit einem Maass Wasser gab so 42 Volumen Wasserstoff, aber nur 12 Volumen Sauerstoff. Die Wasserstoffmenge war sehr nahe derjenigen gleich, welche aus Säure von 1,232 spec. Gew. entwickelt wurde. Ich habe noch nicht Zeit gehabt, die Umstände in Betreff dieses Verschwindens des Sauerstoffgases genauer zu untersuchen; allein ich glaube, es rührt her von der Bildung von oxydirtem Wasser, die, wie *Thénard* gezeigt hat, durch Gegenwart einer Säure begünstigt wird.

729. Wiewohl es für den praktischen Gebrauch des von mir beschriebenen Instruments nicht nöthig war, so untersuchte [**327**] ich doch, als einen für die constante elektro-chemische Action auf das Wasser wichtigen Punkt, die Wirkungen eines elektrischen Stromes bei seinem Durchgange durch wässerige Lösungen von Säuren, Salzen und anderen in ihrer Natur ausserordentlich verschiedenen Verbindungen, und fand sie zum Erstaunen gleich. Viele von ihnen waren von einer secundären Action begleitet, welche zweckmässiger weiterhin beschrieben werden wird (778).

730. Als Lösungen von Aetzkali oder Aetznatron, schwefelsaurer Bittererde oder schwefelsaurem Natron der Einwirkung des Stromes ausgesetzt wurden, lieferten sie eben so viel Sauerstoff und Wasserstoff als die verdünnte Schwefelsäure, mit welcher sie verglichen wurden. Als der Versuch mit einer Ammoniaklösung, die durch Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak besser leitend gemacht worden, oder mit einer Lösung von kohlensaurem Kali angestellt wurde, entwickelte sich eben so viel Wasserstoff, wie aus der verdünnten Schwefelsäure, mit der sie verglichen wurde. Eine Veränderung in der Natur der Lösung verändert also nicht die Beständigkeit der elektrolytischen Wirkung auf das Wasser.

731. In Bezug auf grosse und kleine Elektroden habe ich

bereits gesagt, dass eine Veränderung der Ordnung die Wirkung im Allgemeinen nicht verändert (715). Dasselbe war der Fall mit verschiedenen Lösungen oder mit verschiedenen Intensitäten; und wiewohl die Umstände oder Versuche verändert sein mochten, stimmten doch die Resultate ausserordentlich überein und bewiesen, dass die elektro-chemische Action noch dieselbe war.

732. Die vorstehende Untersuchung halte ich für hinreichend, in Betreff des Wassers den sehr ungewöhnlichen und wichtigen Satz zu beweisen, dass, wenn man dasselbe dem elektrischen Strome unterwirft, eine Menge von ihm zersetzt wird, die genau der durchgegangenen Elektricitätsmenge proportional ist, trotz der Tausende von Verschiedenheiten der Bedingungen und Umstände, [**328**] in welchen es sich dabei befindet. Und ferner, dass, wenn man sich vor den Störungen gewisser secundärer Wirkungen [742 etc.], so wie vor der Lösung oder Wiedervereinigung der Gase und vor der Entbindung von Luft in Acht genommen hat, die Producte der Zersetzung sich mit solcher Genauigkeit auffangen lassen, dass sie einen sehr vortrefflichen und werthvollen Maassstab für die ihre Entwicklung bedingende Elektricität abgeben.

733. Die Gestalten, welche ich dem Instrument gegeben habe, Fig. 9, 10, 11 (709. 710. 711), werden wahrscheinlich die zweckmässigsten sein, da sie die Menge der Elektricität durch das grösste Volum der Gase anzeigen und dem Durchgang des Stromes den schwächsten Widerstand entgegensetzen. Die Flüssigkeit, welcher ich nach meinen Versuchen den Vorzug gebe, ist eine verdünnte Schwefelsäure von etwa 1,336 bis 1,25 spec. Gewicht; es ist aber wesentlich, dass sie weder eine organische Substanz, noch eine vegetabilische Säure, noch sonst einen Körper enthalte, welcher von dem an den Elektroden (773 etc.) entwickelten Sauerstoff und Wasserstoff eine Einwirkung erleiden und dadurch die Menge dieser Stoffe verringern oder ihnen andere Gase hinzufügen könne.

734. In vielen Fällen, wo das Instrument als ein vergleichender und selbst als ein wahrer Messer gebraucht werden soll, kann es wünschenswerth sein, nur den Wasserstoff aufzufangen, da dieser weniger einer Absorption oder einem anderweitigen Verschwinden ausgesetzt ist als der Sauerstoff. In solchen Fällen habe ich die erste und zweite Form des Apparats (Fig. 7. 8) gebraucht (707. 708). Die erhaltenen

Anzeigen waren sehr beständig, die Schwankungen weit kleiner als bei denjenigen Formen des Apparats, bei denen beide Gase aufgefangen wurden. Man kann dieselben auch zu vergleichenden Versuchen bei Lösungen gebrauchen, welche keinen Sauerstoff oder nur secundäre Resultate seiner [329] Wirkung liefern, deshalb also keine Anzeigen geben können, wenn die Educte an beiden Elektroden gesammelt werden. Dies ist der Fall, wenn Lösungen von Ammoniak, Salzsäure, Chloriden, Jodiden, essigsauren oder anderen vegetabilischen Salzen u. s. w. angewandt werden.

735. In wenigen Fällen, wo Lösungen von leicht reducirbaren Metallsalzen der Einwirkung der negativen Elektrode ausgesetzt sind, kann der Sauerstoff mit Vortheil als die zu messende Substanz angewandt werden. Dies ist zum Beispiel der Fall mit schwefelsaurem Kupferoxyd.

736. Es sind im Allgemeinen zwei Formen des Apparats, welche ich als Elektricitätsmesser vorschlage. Eine, in welcher beide Gase des zersetzten Wassers aufgefangen werden (709. 710. 711), und die andere, wo dies nur mit einem der Gase, z. B. nur mit Wasserstoff, der Fall ist (707. 708). Wenn es nur als ein vergleichendes Instrument gebraucht wird (wie ich es denn als solches in sehr ausgedehntem Maassstabe gebrauchen werde), so erfordert es bei der Beobachtung oft keine besondere Vorsicht; wenn man es aber als einen absoluten Messer gebraucht, so wird es nöthig, dabei den barometrischen Druck und die Temperatur zu berücksichtigen und eine genau graduirte Röhre anzuwenden. Hundertel und kleinere Theile eines Kubikzolls sind zu diesem Zweck ganz passend und namentlich wird es sehr zweckmässig sein, das Hundertel als Anzeiger eines Grades von Elektricität zu nehmen.

737. Es kann schwerlich von Nutzen sein, noch weiter, wie es geschehen ist, die Gebrauchsweise dieses Instruments anzugeben. Man hat es in die Bahn des elektrischen Stromes zu bringen, dessen Wirkung sich an irgend einem anderen Orte äussern soll, und, wenn 60° bis 70° Elektricität zu messen sind, entweder in einer oder mehreren Portionen; der Strom, er mag stark [330] oder schwach sein, ist so lange zu unterhalten, bis das Gas jene Anzahl von Abtheilungen oder Hunderteln eines Kubikzolls einnimmt. Soll eine zur Hervorbringung einer gewissen Wirkung nöthige Menge gemessen werden, so muss man diese Wirkung eintreten lassen und dann die Angabe

ablesen. Bei genauen Versuchen ist erforderlich, das Gasvolum in Bezug auf Veränderungen in der Temperatur, dem Druck und besonders der Feuchtigkeit*) zu berichtigen. Zu dem letzteren Zweck ist der Volta-Elektrometer (Fig. 11) der genaueste, da darin das Gas über Wasser gemessen werden kann, während die anderen dasselbe über Säuren oder Salzlösungen einschliessen.

738. Ich habe keinen Anstand genommen, den Namen Grad zu gebrauchen, in Analogie mit dem Gebrauch, welchen man davon bei einem anderen sehr wichtigen Wesen, der Wärme nämlich, macht; und so wie dort die bestimmte Ausdehnung des Wassers, der Luft, des Quecksilbers u. s. w. zum Maass der Wärme genommen wird, so ist hier die ebenso bestimmte Gasentwicklung in ähnlicher Weise für die Elektricität gebraucht.

739. Das Instrument ist der einzige wirkliche Messer der Volta'schen Elektricität, welchen wir bisher kennen. Denn ohne im Geringsten ergriffen zu werden durch Veränderungen in der Zeit, oder der Intensität, oder durch Störungen irgend einer Art, oder irgend einer Abkunft in dem Strome selbst, oder durch Unterbrechungen der Wirkungen, zeichnet es die Menge der durch dasselbe gegangenen Elektricität mit Genauigkeit und auf eine anschauliche Weise auf. Deshalb habe ich es Volta-Elektrometer genannt.

740. In vielen Fällen kann man bei der Volta'schen Elektricität mit Vortheil eine andere Messart anwenden, [**331**] beruhend auf der Menge von Metallen oder anderen Substanzen, die entweder als primäre oder secundäre Resultate entwickelt werden. Doch enthalte ich mich dieses Gebrauches der Educte, bis die Grundsätze, auf welchen ihre Beständigkeit beruht, vollkommen dargethan sind (791. 843).

741. Mit Hülfe dieses Instruments bin ich im Stande gewesen, die Bestimmtheit der elektro-chemischen Actionen in der allgemeinsten Weise festzusetzen; und ich bin überzeugt, dass es, bei Erweiterung des Wissens auf diesem Gebiete, von sehr häufigem Gebrauche werden wird. Ich behaupte nicht, es im Einzelnen vollkommen gemacht, sondern nur die Richtigkeit des Princips und die Nützlichkeit seiner Anwendung erwiesen zu haben.

---

*) Behufs einer einfachen Tafel zur Berichtigung wegen der Feuchtigkeit nehme ich mir die Freiheit, auf meine »Chemical Manipulation«, Ausgabe von 1830, p. 376, zu verweisen.

[433]

6. Ueber den primären und secundären Charakter der an den Elektroden entwickelten Substanzen.

742. Ehe das Volta-Elektrometer angewandt werden konnte, um die Beständigkeit der elektro-chemischen Zersetzung als ein allgemeines Gesetz nachzuweisen, ward [434] es nothwendig, einen unter den Physikern bereits anerkannten Unterschied in den Producten jener Action, nämlich den primitiven oder secundären Charakter derselben, näher zu untersuchen und womöglich durch eine allgemeine Regel festzusetzen, wann sie von der einen oder der anderen Art seien. Es wird aus dem Folgenden erhellen, dass in Bezug auf die elektro-chemische Action und deren Folgen grosse Irrthümer daraus entstanden sind, dass man diese beiden Klassen von Resultaten ganz mit einander verwechselte.

743. Wenn eine in Zersetzung begriffene Substanz diejenigen Körper, welche der elektrische Strom abgeschieden hat, unverbunden oder unverändert an den Elektroden ausgiebt, kann man dieselben als primäre Resultate ansehen, selbst wenn sie wiederum zusammengesetzt sind. So sind Sauerstoff und Wasserstoff aus Wasser primäre Resultate und ebenso sind es die Säure und das Alkali (wiewohl beide zusammengesetzte Körper sind), die aus schwefelsaurem Natron entwickelt werden. Allein wenn die von dem elektrischen Strome abgeschiedenen Substanzen vor ihrem Auftreten an den Elektroden verändert werden, so geben sie zu secundären Resultaten Anlass, wiewohl die entwickelten Körper in vielen Fällen elementar sind.

744. Diese secundären Resultate entstehen auf zweierlei Weise. Zuweilen rühren sie her von der Wirkung zwischen der ausgeschiedenen Substanz und der Substanz der Elektroden, zuweilen aber von der Wirkung jener auf die im zersetzt werdenden Leiter enthaltenen Substanzen. Wenn so z. B. Kohle in verdünnter Schwefelsäure zur positiven Elektrode gemacht worden ist, erscheinen an dieser, statt des Sauerstoffs, Kohlensäure und Kohlenoxyd; und diese secundären Resultate entstehen durch Einwirkung des Sauerstoffs auf die Substanz der Elektrode. Ist in einer Lösung von salpetersaurem oder essigsaurem Blei Platin die positive Elektrode, so erscheint [435] Bleihyperoxyd an derselben, gleichfalls ein secundäres Product wie das vorhergehende, aber hier durch die Einwirkung

des Sauerstoffs auf eine in Lösung befindliche Substanz hervorgerufen. Wiederum wenn Ammoniak durch Platin-Elektroden zersetzt wird, erscheint Stickstoff an der Anode*), der, wiewohl ein elementarer Körper, hier doch ein secundäres Educt ist, da er durch die chemische Einwirkung des Sauerstoffs auf das Ammoniak in der umgebenden Lösung (554) elektrisch entwickelt worden ist. Auf gleiche Weise sind, wenn wässerige Lösungen von Metallsalzen durch den Strom zersetzt werden, die an der Kathode ausgeschiedenen Metalle, ungeachtet ihrer elementaren Natur, immer secundäre Educte und nicht die unmittelbaren Resultate der zersetzenden Kraft des elektrischen Stromes.

745. Viele dieser secundären Resultate sind ungemein schätzbar, wie z. B. alle die interessanten Verbindungen, welche Hr. *Becquerel* durch schwache elektrische Ströme erhalten hat. Allein sie sind wesentlich chemisch und müssen in der Theorie von der elektrolytischen Action sorgfältig von denen unterschieden werden, welche direct von der Wirkung des elektrischen Stromes herrühren.

746. Die Natur der entwickelten Substanzen führt oft zur richtigen Beurtheilung, ob sie primär oder secundär seien, ist aber für sich nicht hinreichend, diesen Punkt zu entscheiden. So sagt man, der Stickstoff werde zuweilen von der positiven, zuweilen von der negativen Elektrode angezogen, je nach den Körpern, mit welchen er verbunden ist (554. 555), und er wird in solchen Fällen offenbar für ein primäres Educt angesehen**); allein ich glaube in der Folge zu zeigen, dass er, wenn er an der positiven Elektrode oder richtiger an der positiven Anode erscheint, ein [436] secundäres Educt ist (748). So hat auch *Humphry Davy****) und mit ihm die grosse Mehrzahl der Physiko-Chemiker (ich selbst mit eingeschlossen) das Erscheinen von Kupfer, Blei, Zinn, Silber, Gold u. s. w. an der negativen Elektrode, bei der Einwirkung des Volta'schen Stromes auf die wässerige Lösung dieser Metalle, als einen Beweis angesehen, dass die Metalle von dieser Fläche angezogen würden, sie also primäre Educte seien. Ich glaube indess zeigen zu können, dass sie alle secundäre Resultate sind, bloss Folgen der chemischen Action,

---

*) Ann. de chim. 1804, T. LI p. 167.
**) Ebendaselbst, T. LI p. 172.
***) Elements of chemical philosophy p. 144. 161.

und keine Beweise von der Anziehung oder dem angekündigten Gesetz*).

747. Ziehen wir aber das Gesetz der constanten elektro-chemischen Action zu Hilfe, welches ich in Bezug auf das Wasser bereits bewiesen zu haben glaube (732) und welches ich auch auf alle Körper zur Genüge auszudehnen hoffe (821), und betrachten sowohl die Menge als die Natur der in Freiheit gesetzten Substanzen, so können wir uns ein im Allgemeinen richtiges Urtheil über den primären oder secundären Charakter der Resultate bilden. Und dieser wichtige Punkt, der für die Theorie der elektro-chemischen Zersetzung so wesentlich ist, da er entscheidet, welches die direct unter dem Einfluss des Stromes stehenden Theile sind (sie von denen unterscheidet, die nicht darunter stehen) und welche Resultate man erwarten darf, lässt sich mit einem solchen Grade von Gewissheit festsetzen, dass dadurch unzählbare [**437**] Doppelsinnigkeiten und zweifelhafte Betrachtungen aus diesem Zweige der Wissenschaft entfernt werden.

748. Wenden wir diese Grundsätze an auf den Fall mit dem Ammoniak und dem vorausgesetzten Auftreten des Stickstoffs an der einen oder der anderen Elektrode (554. 555). Eine reine, starke Lösung von Ammoniak ist ein schlechter Leiter und deshalb ebenso wenig der elektro-chemischen Zersetzung ausgesetzt als Wasser; lösen wir aber schwefelsaures Ammoniak darin auf, wird das Ganze leitend. An der Anode wird fast und zuweilen ganz reiner Stickstoff entwickelt und Wasserstoff an der Kathode. Das Volumsverhältniss des ersten zum letzteren ist veränderlich, ist aber ungefähr 1 : 3 oder 4. Dieses Resultat scheint auf den ersten Blick anzudeuten, dass der elektrische Strom das Ammoniak zersetzt und den Stickstoff zum Auftreten an der positiven Elektrode bestimmt habe. Allein wenn die Elektricität durch das Volta-Elektrometer (707. 736) gemessen wird, findet sich, dass der erhaltene Wasserstoff genau in dem Verhältniss steht, welches bei Zersetzung von Wasser erhalten sein würde, während der

*) Es ist merkwürdig, dass man bis zum Jahre 1804 allgemein geglaubt hat, die Metalle würden durch entbundenen Wasserstoff reducirt. Um jene Zeit wurde aber diese allgemeine Meinung durch *Hisinger* und *Berzelius* (Ann. de chim. 1804, T. LI p. 174) umgekehrt, da diese behaupteten, die Metalle würden direct durch die Elektricität ausgeschieden, in welche Meinung von jener Zeit an auch *H. Davy* einstimmte (Philosoph. Transact. 1826, p. 388).

Stickstoff niemals eine sichere und constante Relation besitzt. Wenn, bei Vermehrung der Versuche, gefunden würde, dass bei Anwendung einer stärkeren oder schwächeren Lösung, oder einer mehr oder weniger kräftigen Batterie das an der Anode entwickelte Gas ein sowohl im Bestandtheilsverhältniss als absoluter Menge veränderliches Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff wäre, während der Wasserstoff an der Kathode constant bliebe, so könnte kein Zweifel darüber obwalten, dass der Stickstoff an der Anode ein secundäres Resultat wäre, entsprungen aus der chemischen Action des von dem elektrischen Strom an jener Fläche entbundenen Sauerstoffs auf das gelöste Ammoniak. Es war also das Wasser, welches elektrolysirt wurde, nicht das Ammoniak. Ferner giebt der Versuch keine reelle Anzeige von der Tendenz [**438**] des Elementes Stickstoff zu einer oder der anderen Elektrode, auch kenne ich keinen Versuch mit Salpetersäure oder Stickstoffverbindungen, welcher zeigte, dass der Stickstoff unter dem Einfluss des elektrischen Stromes eine Neigung habe, in irgend einer Richtung längs der Bahn dieses Stromes fortzugehen.

749. Als ein anderes Beispiel von secundären Resultaten können die Wirkungen auf eine Lösung von essigsaurem Kali angeführt werden. Wurde eine sehr starke Lösung angewandt, so entwickelte sich an der Anode mehr Gas als an der Kathode, fast in dem Verhältniss 4 : 3. Das von der Anode war ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, das von der Kathode reiner Wasserstoff. Wurde eine weit schwächere Lösung angewandt, entwickelte sich an der Anode weniger Gas als an der Kathode, und es enthielt nun Kohlenwasserstoff so gut wie Kohlensäure und Kohlenoxyd. Dieses Erscheinen des Kohlenwasserstoffs an der positiven Elektrode ist sehr anomal, wenn es als eine unmittelbare Folge der Zersetzungskraft des Stromes betrachtet wird. Allein der Kohlenwasserstoff ist so gut wie die Kohlensäure und das Kohlenoxyd nur ein secundäres Product; denn bloss das Wasser erleidet eine elektro-chemische Zersetzung, und dessen an der Anode ausgeschiedener Sauerstoff ist es, welcher durch Einwirkung auf die Essigsäure, inmitten der er entwickelt wird, die zuletzt daselbst erscheinenden Substanzen erzeugt. Dieses wird durch Versuche mit dem Volta-Elektrometer (707) vollkommen bewiesen; denn die dann aus dem essigsauren Salz an der Kathode entwickelte Menge Wasserstoff

zeigt sich immer als bestimmt und als genau proportional der durch die Lösung gegangenen Elektricität und gleich der im Volta-Elektrometer selbst entwickelten Menge Wasserstoff. Das Erscheinen der mit Wasserstoff verbundenen Kohle an der positiven Elektrode und das Nichterscheinen derselben an der negativen stehen in sonderbarem Widerspruch mit [**439**] dem, was man nach dem in der Regel angenommenen Gesetz in Betreff der letzten Orte der Elemente erwartet haben könnte.

750. Wenn das Salz in der Lösung ein essigsaures Bleioxyd ist, so sind die Resultate an beiden Elektroden secundäre, und sie können nicht gebraucht werden, den Betrag der elektro-chemischen Action zu schätzen oder auszudrücken, ausser durch einen weitläufigen Process (843). Statt des Sauerstoffs oder selbst der eben beschriebenen Gase (749) erscheint nun Bleihyperoxyd an der positiven und Blei an der negativen Elektrode. Gebraucht man andere Metalllösungen, solche z. B., die Oxyde, wie Kupferoxyd, enthalten, verbunden mit Essigsäure oder einer anderen zersetzbaren Säure, so erhält man noch verwickeltere Resultate, welche, als directe Resultate der elektro-chemischen Action angesehen, in ihren Verhältnissen nichts als Verworrenheit zeigen, welche aber sogleich vollkommen übereinstimmen und einfacher scheinen, sobald man sie als secundäre Resultate betrachtet; sie stimmen in ihren Verhältnissen mit dem Sauerstoff und Wasserstoff, welche aus Wasser durch eine bestimmte Menge von Elektricität entwickelt werden.

751. Ich habe mit vielen Körpern experimentirt, in der Absicht, zu bestimmen, ob die Resultate primär oder secundär seien. Ich bin überrascht worden, zu finden, wie viele von ihnen in den gewöhnlichen Fällen zu der letzteren Klasse gehören und wie häufig bloss das Wasser der elektrolysirte Körper ist, in Fällen, wo man geglaubt hat, es wären andere Substanzen. Ich will einige dieser Resultate in möglichster Kürze beschreiben.

752. Salpetersäure. — Wenn sie sehr stark ist, leitet sie gut und liefert Sauerstoff an der positiven Elektrode. An der negativen erscheint kein Gas, wohl aber werden hier salpetrige Säure und, wie es scheint, Salpetergas gebildet, welche sich lösen und die Säure gelb oder roth färben, zuletzt sogar, durch freiwillige Absonderung des Salpetergases, [**440**] ein Aufbrausen veranlassen. Nach Verdünnung der Säure mit einem gleichen Volum Wasser oder mehr erscheint Gas an

der negativen Elektrode. Die Menge desselben ist veränderlich, nach der Stärke sowohl der Säure als des elektrischen Stromes; denn die Säure, aus welcher sich mit einer schwachen Batterie kein Gas an der Kathode abscheiden liess, gab Gas mit einer stärkeren, und diejenige Batterie, welche hier mit einer stärkeren Säure kein Gas entwickelte, bewirkte die Entwicklung desselben in einer verdünnteren Säure. Das Gas an der Anode war immer Sauerstoff, das an der Kathode Wasserstoff. Wurde die Menge der Producte mit dem Volta-Elektrometer (707) untersucht, so fand sich, es mochte die Säure stark oder schwach sein, der Sauerstoff in demselben Verhältniss wie aus dem Wasser. War die Säure bis zum specif. Gewicht 1,24 oder mehr verdünnt, so stand der Wasserstoff auch in demselben Verhältniss wie aus dem Wasser. Hieraus schliesse ich, dass nicht die Salpetersäure, sondern bloss das Wasser elektro-chemische Zersetzung erleidet; ferner, dass der Sauerstoff an der Anode immer ein primäres Resultat ist, dass aber die Producte an der Kathode oft secundär sind und aus der Reaction des Wasserstoffs auf die Salpetersäure entspringen.

753. Salpeter. — Eine Lösung dieses Salzes liefert veränderliche Resultate, je nach der Gestalt der angewandten Röhre und je nachdem die Elektroden gross oder klein sind. Zuweilen lässt sich der gesammte Wasserstoff des zersetzten Wassers an der negativen Elektrode erhalten, zuweilen dagegen nur ein Theil von ihm, weil rasch secundäre Resultate gebildet werden. Die Lösung ist ein sehr vortrefflicher Elektricitätsleiter.

754. Salpetersaures Ammoniak, in Wasser gelöst, liefert sehr verschiedenartige und in ihren Verhältnissen sehr ungewisse secundäre Resultate.

755. Schweflige Säure. — Reine flüssige schweflige [**441**] Säure leitet nicht und wird auch nicht vom elektrischen Strom zersetzt*); ihre Auflösung in Wasser aber besitzt Leitungsfähigkeit und wird zersetzt, wobei Sauerstoff an der Anode, Schwefel und Wasserstoff an der Kathode erscheinen.

756. Eine Lösung, welcher Schwefelsäure zugesetzt worden, war ein besserer Leiter. Doch gab sie an beiden

*) Siehe *de la Rive*, Biblioth. universelle, T. XL p. 205 (*Pogg.* Ann. Bd. XV S. 523).

Elektroden wenig Gas; das an der Anode war Sauerstoff, das an der Kathode reiner Wasserstoff. Von der Kathode stieg auch ein weisser trüber Strom auf, bestehend aus fein zertheiltem Schwefel, welcher bald die ganze Flüssigkeit milchig machte. Die Gasvolume standen in keinem regelmässigen Verhältnisse zu den Mengen, welche aus Wasser in dem Volta-Elektrometer entwickelt wurden. Ich schliesse hieraus, dass die schweflige Säure in allen diesen Fällen nicht im Geringsten von dem elektrischen Strom angegriffen wird, dass vielmehr das anwesende Wasser allein die elektro-chemische Zersetzung erleidet; dass an der Anode der Sauerstoff aus dem Wasser die schweflige Säure in Schwefelsäure und dass an der Kathode der elektrisch entwickelte Wasserstoff die schweflige Säure zersetzt, sich mit dessen Sauerstoff verbindet und Schwefel in Freiheit setzt. Ich glaube ferner, dass der Schwefel an der negativen Elektrode nur ein secundäres Resultat ist, und in der That fand sich auch kein Antheil vom demselben verbunden mit der geringen Portion Wasserstoff, welche bei Anwendung schwacher Lösungen von schwefliger Säure entweicht.

757. Schwefelsäure. — Ich habe bereits meine Gründe angegeben, weshalb ich die Schwefelsäure nicht für elektrolysirbar, d. h. nicht direct zersetzbar halte durch den elektrischen Strom, sondern nur eine secundäre Action an der Kathode von dem daselbst entwickelten Wasserstoff annehme (681). Im Jahre 1800 betrachtete [**442**] *Davy* den Schwefel aus der Schwefelsäure als das Resultat der Einwirkung des eben frei gewordenen Wasserstoffs*). *Hisinger* und *Berzelius* dagegen behaupteten i. J. 1804, er sei das Resultat directer Einwirkung der Säure**); von jener Zeit an scheint *Davy* dieselbe Meinung angenommen zu haben und seitdem hat sie auch überall Eingang gefunden. Die Aenderung meiner eigenen Meinung erfordert, dass ich berichtige, was ich in einer früheren Reihe dieser Untersuchungen (552) bereits über die Zersetzung der Schwefelsäure gesagt habe. Gegenwärtig glaube ich nicht, dass der Schwefel an der negativen Elektrode eine unmittelbare Folge von elektrolytischer Action sei.

758. Salzsäure. — Eine starke Lösung gab Wasserstoff an der negativen Elektrode und nur Chlor an der positiven

---

*) *N. Nicholson*'s Quarterly Journ. Vol. IV p. 280. 281.
**) Ann. de chim. 1804, T. LI p. 173.

Elektrode; von dem letzteren wirkte ein Theil auf das Platin und ein anderer Theil wurde gelöst. Eine kleine Gasblase blieb zurück, sie war aber kein Sauerstoff, sondern wahrscheinlich Luft, die zuvor in der Lösung gewesen.

759. Es war nun wichtig zu bestimmen, ob das Chlor ein primäres Resultat war oder bloss ein secundäres, herrührend von der Wirkung des an der Anode entwickelten Sauerstoffs auf die Salzsäure; — zu bestimmen nämlich, ob die Salzsäure elektrolysirbar, und wenn es der Fall, ob die Zersetzung bestimmt war.

760. Die Salzsäure wurde nach und nach verdünnt. Ein Gemisch von 1 Th. Säure und 6 Th. Wasser gab nur Chlor an der Anode. 1 Th. Säure mit 8 Th. Wasser gab auch nur Chlor, aber bei 9 Th. Wasser erschien ein wenig Sauerstoff neben dem Chlor; doch hing die An- oder Abwesenheit des Sauerstoffs bei diesen Stärkegraden der Säure zum Theil von der Stärke der [**443**] angewandten Volta'schen Batterie ab. Bei 15 Th. Wasser wurde an der Anode neben viel Chlor ein wenig Sauerstoff entwickelt. Da die Lösung nun ein schlechter Elektricitätsleiter war, wurde ihr Schwefelsäure zugesetzt. Dadurch wurde eine raschere Zersetzung herbeigeführt, aber das Verhältniss des Chlors zum Sauerstoff nicht merklich geändert.

761. Die Salzsäure wurde nun mit dem 100fachen ihres Volums an verdünnter Schwefelsäure vermischt. Sie gab aber noch an der Anode eine grosse Menge Chlor, gemengt mit Sauerstoff, und das Resultat blieb sich gleich, es mochte eine Volta'sche Säule von 40 Plattenpaaren oder eine von nur 5 Paaren angewandt werden. Mit Säure von dieser Stärke verhielt sich der Sauerstoff an der Anode zum Wasserstoff an der Kathode dem Volum nach wie 17 zu 64 und daher würde das Chlor, wäre es nicht von der Flüssigkeit gelöst worden, 30 Volumen eingenommen haben.

762. Was die Menge der Elemente betrifft, so wurde beim Gebrauch des Volta-Elektrometers gefunden, dass, es mochte die stärkste oder schwächste Säure angewandt werden, Chlor für sich oder gemengt mit Sauerstoff an der Anode erscheinen, dennoch der Wasserstoff an der Kathode in constanter Menge entwickelt wurde, d. h. genau in gleicher Menge, wie sie eine gleiche Menge Elektricität aus Wasser entwickelte.

763. Diese Beständigkeit entscheidet zwar nicht, ob die

Salzsäure elektrolysirt werde oder nicht, allein sie beweist, dass, wenn es der Fall ist, sie in bestimmten Verhältnissen zu der angewandten Elektricitätsmenge elektrolysirt worden sein muss. Andere Betrachtungen gestatten jedoch diesen Punkt zu entscheiden. Die Analogie zwischen Sauerstoff und Chlor in ihren Beziehungen zum Wasserstoff ist so gross, dass sie uns fast die Gewissheit giebt, dass, wenn jene Elemente mit diesem letzteren verbunden sind, sie ähnliche Rollen in dem Process der Elektro-Zersetzung spielen werden. Beide vereinigen sich in [**444**] einfachem Verhältniss mit einem Atom Wasserstoff, und da die Anzahl der Atome eine innige und wichtige Beziehung zur Zersetzbarkeit eines Körpers zu haben scheint (697), so befinden sich die Atome der Salzsäure, so gut wie die des Wassers, in den günstigsten oder vielleicht gar nothwendigen Umständen für die Zersetzung. Auch aus anderen Chlorverbindungen, welche nichts Zweifelhaftes hinsichtlich der gleichzeitigen Anwesenheit von Chlor und Sauerstoff einschliessen, wird das Chlor durch den elektrischen Strom direct an der Anode entwickelt. Dies ist der Fall mit dem Bleichlorid (395), welches sich streng mit dem Bleioxyd (402) vergleichen lässt und sich zu diesem ebenso verhält wie Salzsäure zu Wasser. In derselben Beziehung stehen die Chloride von Kalium, Natrium, Barium u. s. w. zu den Oxyden dieser Metalle und sie zeigen unter dem Einfluss des elektrischen Stromes dieselben Resultate (402).

764. Aus allen diesen Versuchen und diesen Betrachtungen schliesse ich, dass die Salzsäure direct durch den elektrischen Strom zersetzt wird und dass der Betrag der entwickelten Stoffe und deshalb die chemische Action bestimmt ist für eine bestimmte Menge Elektricität. Denn wiewohl ich das Chlor an der Anode im abgesonderten Zustande nicht gesammelt und gemessen habe, so leidet es doch keinen Zweifel, dass es nicht dem Wasserstoff an der Kathode proportional sei. Und deshalb genügen die Resultate, das allgemeine Gesetz der constanten elektro-chemischen Action für die Salzsäure festzustellen.

765. Für die verdünnte Säure (761) schliesse ich, dass ein Theil des Wassers elektro-chemisch zersetzt [**445**] worden und dass so der Sauerstoff entstanden ist, welcher sich dem Chlor an der Anode beigemischt zeigte. Der Sauerstoff kann als ein secundäres Resultat angesehen werden; allein ich bin zu glauben geneigt, dass dem nicht so sei; denn wenn es der

Fall wäre, liesse sich erwarten, dass er aus der stärksten Säure in grösster Menge aufträte, wogegen in Wirklichkeit das Umgekehrte stattfindet. Diese und andere Betrachtungen führen mich zu dem Schluss, dass die Salzsäure leichter als das Wasser durch den elektrischen Strom zersetzt wird; denn selbst wenn die Säure mit dem Acht- oder Neunfachen ihres Gewichts an Wasser verdünnt ist, wird sie allein zersetzt und das Wasser bleibt unangegriffen.

766. Chloride. — Beim Gebrauche wässeriger Lösungen von Chloriden, z. B. von Natrium- oder Calciumchlorid, wurde an der positiven Elektrode nur Chlor und an der negativen Elektrode dagegen Wasserstoff nebst dem Oxyde der Base, also Natron und Kalk, entwickelt. Der Zersetzungsprocess lässt sich hier auf zwei- oder dreierlei Weisen betrachten, welche alle zu demselben Resultat führen. Am einfachsten ist es vielleicht, anzunehmen, das Chlorid sei die elektrolysirte Substanz, sein Chlor gehe zur Anode und sein Metall zur Kathode, wo letzteres, kein Chlor mehr findend, auf das Wasser wirkt und so Wasserstoff und Sauerstoff als secundäre Resultate hervorruft. Da eine weitere Erörterung nicht von unmittelbarem Nutzen ist und sie mich von wichtigeren Gegenständen abziehen würde, so enthalte ich mich derselben für jetzt. Von grosser Wichtigkeit ist aber, dass man bei Anwendung des Volta-Elektrometers den Wasserstoff in beiden Fällen in bestimmter Menge antrifft; wenn die Resultate auch nicht die bestimmte Zersetzung der Chloride erweisen (was weiterhin — 789. 794. 814 — erwiesen werden wird), so sind sie doch nicht im Geringsten dem Schluss auf dieselbe zuwider und sie unterstützen das allgemeine Gesetz.

[**446**] 767. Jodwasserstoffsäure. — Eine Lösung von Jodwasserstoffsäure wird genau auf dieselbe Weise wie die Salzsäure ergriffen. Ist sie stark, wird an der negativen Elektrode Wasserstoff entwickelt in bestimmtem Verhältniss zur durchgeleiteten Elektricitätsmenge, d. h. in demselben Verhältniss, wie er durch denselben Strom aus Wasser entwickelt worden wäre. Jod, ohne allen Sauerstoff, erscheint an der positiven Elektrode. Ist die Säure aber verdünnt, erscheint neben dem Jod auch Sauerstoff an der Anode, doch das Verhältniss des Wasserstoffs an der Kathode bleibt ungestört.

768. Ich halte die Zersetzung der Jodwasserstoffsäure in diesem Fall für direct, aus Gründen, die ich schon bei der Salzsäure angegeben habe (763. 764).

769. Jodide. — Eine Lösung von Jodkalium dem Volta-schen Strom unterworfen gab Jod (ohne Sauerstoff) an der positiven Elektrode und Wasserstoff nebst freiem Alkali an der negativen Elektrode. Was die Zersetzungsart betrifft, so sind hier dieselben Bemerkungen anwendbar, welche bei den Auflösungen der Chloride gemacht wurden (766).

770. Fluorwasserstoffsäure und Fluoride. — Eine Lösung von Fluorwasserstoffsäure schien unter dem Einfluss des elektrischen Stromes nicht zersetzt zu werden. Es ward anscheinend nur das Wasser zersetzt. Die geschmolzenen Fluoride wurden elektrolysirt (417); allein da ich bei diesen Einwirkungen Fluor im isolirten Zustande erhielt, so halte ich es für besser, dieses einer künftigen Reihe dieser Untersuchungen vorzubehalten, wo ich eine ausführlichere Beschreibung von den Resultaten geben werde, als hier angänglich sein würde.

771. Cyanwasserstoffsäure, in Lösung, leitet sehr schlecht. Die bestimmte Menge Wasserstoff (gleich der aus Wasser) ward an der Kathode in Freiheit gesetzt und an der Anode eine kleine Menge Sauerstoff, wo sich auch anscheinend eine Lösung von Cyan bildete. Diese [**447**] Wirkung entsprach ganz der bei verdünnter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure. Dieselben Resultate stellten sich ein, als die Cyanwasserstoffsäure durch Zusatz von Schwefelsäure besser leitend gemacht worden.

Cyanide. — Mit einer Lösung von Kaliumcyanid war das Resultat genau ebenso wie mit einem Chlorid oder Jodid. Kein Sauerstoff wurde an der positiven Elektrode entwickelt, sondern bloss eine braune Lösung daselbst gebildet. Aus den bei den Chloriden (766) angegebenen Gründen und weil geschmolzenes Kaliumcyanid Cyan an der positiven Elektrode ausgiebt*), bin ich zu glauben geneigt, dass das gelöste Cyanid direct zersetzt werde.

772. Eisen-Cyanwasserstoffsäure und Eisencyanide sowie Schwefel-Cyanwasserstoffsäure und Schwefelcyanide gaben genau den eben beschriebenen entsprechende Resultate (771).

---

*) Es ist sehr merkwürdig, Kohlenstoff und Stickstoff hier mit Macht gegen die positive Fläche der Batterie getrieben zu sehen; allein es steht in voller Uebereinstimmung mit der von mir aufgestellten Theorie der elektro-chemischen Zersetzung.

773. Essigsäure. — Geschmolzener Eisessig wird nicht zersetzt (405), noch leitet er Elektricität. Als ihm ein wenig Wasser zugesetzt ward, waren ebenfalls keine Anzeichen von Wirkung da. Bei Zusatz von mehr Wasser wirkte es langsam, wie es Wasser für sich gethan haben würde. Um ihn leitender zu machen, wurde ihm verdünnte Schwefelsäure zugesetzt; nun entwickelte sich an der Kathode die bestimmte Menge Wasserstoff und an der Anode ein Gemenge von Sauerstoff, in sehr unzureichender Menge, mit Kohlensäure und etwas Kohlenoxyd. Hieraus folgt also, dass die Essigsäure nicht elektrolysirbar ist, sondern dass ein Theil derselben von dem an der Anode entwickelten Sauerstoff zersetzt wird, secundäre Resultate hervorbringt, die nach der Stärke der Säure, der Intensität des Stromes und anderen Umständen verschieden sind.

[**448**] 774. Essigsaure Salze. — Eins dieser Salze habe ich bereits erwähnt als secundäre Resultate in Bezug auf die Essigsäure liefernd (749). Auch bei vielen anderen essigsauren Metallsalzen sind die Resultate an beiden Elektroden secundär (746. 750).

Geschmolzenes und wasserfreies essigsaures Natron wird, wie ich glaube, als ein wahrer Elektrolyt direct zersetzt, giebt Natron an der Kathode und Essigsäure an der Anode aus. Beide Stoffe haben indess nur ein vorübergehendes Dasein, denn sie werden sogleich in andere verwandelt; Kohle, Natrium-Wasserstoff (sodiuretted Hydrogen) u. s. w. werden an der Kathode frei und, soweit ich unter den Umständen urtheilen konnte, Essigsäure gemengt mit Kohlensäure und Kohlenoxyd etc. an der Anode.

775. Weinsäure. — Eine reine Lösung von Weinsäure ist ein ebenso schlechter Leiter als reines Wasser. Setzt man ihr aber Schwefelsäure hinzu, so leitet sie gut und die Resultate an der positiven Elektrode sind primär oder secundär in verschiedenen Verhältnissen, je nach der Stärke der Säure und der Kraft des elektrischen Stromes (752). Weinsaure Alkalien geben an der positiven Elektrode secundäre Resultate in grosser Menge. Der Wasserstoff an der negativen Elektrode bleibt constant, wenn nicht gewisse Metallsalze angewandt werden.

776. Es wurden nun Lösungen von anderen pflanzensauren Salzen, z. B. von benzoësauren Salzen, Lösungen von Zucker, Gummi u. s. w. in verdünnter Schwefelsäure, Lösungen von

Harzen, Eiweiss in Alkalien etc. nach einander der elektrolytischen Wirkung des Volta'schen Stromes unterworfen. In allen diesen Fällen wurden indess in grösserem oder geringerem Betrage secundäre Resultate an der positiven Elektrode erzeugt.

777. Beim Schlusse dieses Abschnitts gegenwärtiger Untersuchungen ist es offenbar, dass das [**449**] Endresultat der Wirkung des elektrischen Stromes auf die zwischen die Elektroden gebrachten Substanzen nicht einfach, sondern sehr verwickelt sein kann. Es giebt zwei Arten, auf welche diese Substanzen zersetzt werden können, entweder durch die directe Kraft des elektrischen Stromes oder durch die Wirkung von Körpern, welche dieser Strom zu entwickeln vermag. Es giebt auch zwei Wege, auf welchen sich neue Verbindungen bilden lassen, nämlich durch Verbindung der Substanzen, während sie sich noch im Entstehungszustande befinden (658), direct mit der Substanz der Elektrode, oder durch Verbindung mit denjenigen Körpern, welche, weil sie in dem zersetzt werdenden Leiter enthalten oder ihm beigemengt sind, sich nothwendiger Weise an der Anode oder Kathode gegenwärtig befinden. Noch verwickelter wird die Sache dadurch, dass zwei oder drei dieser Actionen gleichzeitig und in verschiedenen Verhältnissen zu einander stattfinden können. Grösstentheils lassen sich indess die Schwierigkeiten durch die bereits angegebenen Grundsätze (747) beseitigen.

778. Gebraucht man wässerige Lösungen von den Körpern, so sind die secundären Resultate ungemein häufig. Selbst wenn das Wasser nicht in grosser Menge, sondern nur als das zur Verbindung gehörige zugegen ist, erfolgen oft noch secundäre Resultate. So z. B. ist es sehr möglich, dass bei *H. Davy*'s Zersetzung der Hydrate von Kali und Natron ein Theil des erzeugten Kaliums das Resultat einer secundären Wirkung war. Daraus entspringt auch das häufige Verschwinden von Sauerstoff und Wasserstoff, welche sonst entwickelt worden sein würden. Wenn in wässerigen Lösungen an der Kathode kein Wasserstoff erscheint, so ist dies vielleicht immer Anzeige, dass eine secundäre Wirkung daselbst stattfand. [**450**] Bis jetzt hat sich bei meinen Beobachtungen keine Ausnahme von dieser Regel dargeboten.

779. Die secundären Wirkungen sind nicht beschränkt auf die wässerigen Lösungen oder auf die Fälle, wo Wasser zugegen ist. So z. B. geben viele Chloride, geschmolzen (402)

zwischen zwei Platin-Elektroden, Chlor an der Anode aus. In vielen Fällen, z. B. bei den Chloriden von Blei, Kalium und Barium u. s. w., wirkt das Chlor auf das Platin und bildet mit demselben eine Verbindung, die sich löst. Nimmt man aber Zinnchlorür, so wirkt das Chlor an der Anode nicht auf das Platin, sondern auf das daselbst schon fertige Chlorür, Chlorid damit bildend, welches sich in Dämpfen erhebt (790. 804). Dies sind daher Fälle secundärer Actionen beiderlei Art, erzeugt in Körpern, die kein Wasser enthalten.

780. Die Abscheidung von Bor aus geschmolzenem Borax (402. 417) ist auch ein Fall von secundärer Action; denn die Borsäure wird nicht durch die Elektricität zersetzt (408) und es war bei früheren Versuchen das an der Kathode ausgeschiedene Natrium, welches auf die dasselbe umringende Borsäure wirkend dieser Sauerstoff entzog und dadurch Bor in Freiheit setzte.

781. Die secundären Wirkungen haben bereits in Herrn *Becquerel*'s Händen viele interessante Resultate hinsichtlich der Bildung von Verbindungen geliefert, von denen einige neu, andere aber Nachahmungen von den in der Natur vorkommenden sind*). Wahrscheinlich werden sie sich nach entgegengesetzter Richtung hin, d. h. durch Darbietung von Fällen analytischer Zersetzung, ebenso interessant erweisen. Wahrscheinlich werden wir auch über die Zusammensetzung und vielleicht auch über die Anordnung der Theilchen solcher Körper, wie Pflanzensäuren und Pflanzenbasen, und der organischen Substanzen überhaupt viele Belehrung erhalten, wenn wir sie [**451**] der Einwirkung des im Entstehungszustand an den Elektroden abgeschiedenen Sauerstoffs, Wasserstoffs und Chlors u. s. w. unterwerfen. Die Wirkung scheint um so mehr zu versprechen, als wir über Umstände gebieten können, welche alle, wie die Stärke des Stromes, die Grösse der Elektrode, die Natur und Concentration der zersetzt werdenden Leiter u.s.w., einen entsprechenden Einfluss auf das Endresultat erwarten lassen.

782. Für mich ist es sehr befriedigend, dass die ungemeine Mannigfaltigkeit der secundären Resultate keinen Einwurf dargeboten haben gegen die Lehre von einer constanten und festen elektro-chemischen Action, zu deren näherer Betrachtung ich nun übergehen will.

---

*) Ann. de chim. T. XXXV p. 113.

[481]

7. Ueber die Bestimmtheit und den Bereich der elektro-chemischen Zersetzung.

783. In der dritten Reihe dieser Untersuchungen*) habe ich, nachdem ich die Einerleiheit der aus verschiedenen Quellen herstammenden Elektricität bewiesen und durch Messungen die ausserordentliche Menge der in einem sehr schwachen Volta'schen Apparat (371. 376) entwickelten Elektricität dargethan, ein aus Versuchen hergeleitetes Gesetz aufgestellt, welches mir für die Elektricitätslehre überhaupt und für den Elektrochemie genannten Zweig derselben insbesondere von der äussersten Wichtigkeit zu sein schien. Dieses Gesetz drückte ich so aus: Die chemische Kraft eines elektrischen Stromes ist direct proportional der absoluten Menge von durchgegangener Elektricität (377).

784. Im weiteren Verfolg der Untersuchungen habe ich oft Gelegenheit gehabt, mich auf dasselbe Gesetz zu beziehen, zuweilen unter Umständen, welche kräftige Bestätigungen seiner Wahrheit lieferten (456. 504. 505), und auch die gegenwärtige Reihe liefert viele neue Fälle, in welchen es sich als gültig erweist (704. 722. 726. 732). Jetzt ist meine Absicht, diesen wichtigen Satz näher zu betrachten und einige der Folgerungen, zu welchen er führt, ausführlich zu entwickeln. Damit der Beweis deutlicher und anwendbarer werde, will ich die Fälle von Zersetzungen [482] anführen, welche möglichst wenig zu secundären Resultaten Anlass geben und bei Körpern von grosser Einfachheit, aber vieler Bestimmtheit in ihrer Natur stattfinden.

785. Zuvörderst betrachte ich das Gesetz als so völlig erwiesen für die Zusammensetzung des Wassers, und unter Umständen, die möglicher Weise einen Einfluss auf dasselbe hätten ausüben können, dass ich es für überflüssig halte, hier noch dieserhalb in ein weiteres Detail einzugehen oder gar die Resultate aufzuzählen (732). Ich verweise deshalb auf diejenige Abtheilung dieser Untersuchungen, welche von dem Volta-Elektrometer handelt (704 etc.).

786. Dann betrachte ich das Gesetz auch als erwiesen für die Salzsäure, und zwar durch die Versuche und Gründe,

*) Klassiker Bdchn. 86, *Pogg.* Ann. Bd. XXIX S. 373.

welche ich bei dieser Substanz in dem Abschnitt von den primären und secundären Resultaten angeführt habe (758 etc.).

787. Ferner betrachte ich das Gesetz auch als erwiesen für die Jodwasserstoffsäure, gemäss den bereits in einer früheren Reihe dieser Untersuchung mitgetheilten Versuchen und Betrachtungen (767. 768).

788. Ohne gerade mit derselben Zuversicht sprechen zu wollen, glaube ich doch aus den beschriebenen und vielen anderen nicht beschriebenen Versuchen mit der Fluorwasserstoff-, Cyanwasserstoff-, Eisencyanwasserstoff- und Schwefelcyanwasserstoffsäure und aus der grossen Analogie dieser Körper mit den Wasserstoffsäuren des Chlors, Jods, Broms u. s. w. (770. 771. 772) schliessen zu dürfen, dass auch diese Substanzen unter das nämliche Gesetz gehören und die Richtigkeit desselben beweisen.



Fig. 13.

789. In den vorhergehenden Fällen, mit Ausnahme des ersten, ist das Wasser als unwirksam angesehen; um aber jeden Zweifel, der aus der Gegenwart desselben entspringen könnte, zu vermeiden, suchte ich Substanzen auf, die ganz frei von demselben sind. Mit Zuhülfeziehung des bereits entwickelten Gesetzes der Leitung [**483**] (300 etc.) fand ich auch bald viele, unter denen das Zinnchlorür zuerst und auf folgende Weise der Zersetzung unterworfen wurde. Ein Platindraht (piece of platina), der an einem Ende zu einem Knöpfchen aufgerollt und sorgfältig gewogen worden, wurde in eine Röhre von Bouteillenglas hermetisch eingesiegelt, so dass der Knopf sich am Boden der Röhre befand (Fig. 13); dann wurde die Röhre an einem Platindraht aufgehängt, damit sie durch eine Weingeistflamme erhitzt werden konnte. Nun brachte ich frisch geschmolzenes Zinnchlorür hinein, in solcher Menge, dass es, wenn es floss, die Röhre zur Hälfte füllte. Den Draht der Röhre (wire of the tube) verband ich mit einem Volta-Elektrometer (711), das seinerseits mit dem negativen Ende einer Volta'schen Batterie in Verbindung stand; und einen Platindraht, der am positiven Ende derselben Batterie befestigt war, tauchte ich in das geschmolzene Chlorür der Röhre; er war so gebogen, dass er bei etwaigem Zittern der Hand oder des Apparats nicht die negative Elektrode am Boden des Gefässes berühren konnte. Die ganze Vorrichtung ist in Fig. 14 abgebildet.

790. Unter diesen Umständen wurde das Zinnchlorür

zersetzt. Das an der positiven Elektrode entwickelte Chlor bildete Zinnchlorid (779), welches in Dämpfen davon ging, und das an der negativen Elektrode ausgeschiedene Zinn verband sich mit dem Platin, eine Legirung bildend, welche bei der Temperatur, der die Röhre ausgesetzt ward, schmolz und deshalb niemals eine metallische Verbindung ganz durch das zersetzt werdende Chlorür bildete. Nachdem der Versuch so lange fortgesetzt worden, dass er in dem Volta-Elektrometer eine gehörige Menge Gas gegeben hatte, wurde die Batterie geöffnet, die positive Elektrode entfernt und die Röhre mit dem übrig gebliebenen Chlorür erkalten gelassen. Als sie kalt war, wurde die Röhre zerbrochen, wo sich dann das Chlorür und das Glas leicht von dem Platindraht [**484**] und dessen Knopf von Legierung ablösen liess. Der letztere, nach

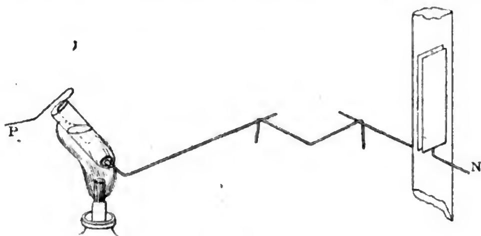


Fig. 14.

dem Abwaschen gewogen, gab durch seine Gewichtszunahme die Menge des reducirten Zinns.

791. Zur Erläuterung der Anstellungsweise dieses und anderer Versuche, deren Resultate ich anzuführen Gelegenheit nehmen werde, will ich die Einzelheiten eines solchen Versuchs angeben. Die negative Elektrode wog anfangs 20 Gran, nach dem Versuch wog sie mit ihrem Knopf von Legirung 23,2 Gran. Das durch den elektrischen Strom an der Kathode entwickelte Zinn wog demnach 3,2 Gran. Die Menge des in dem Volta-Elektrometer gesammelten Sauerstoffs und Wasserstoffs war = 3,85 Kubikzoll. Da 100 Kubikzoll Wasserstoff und Sauerstoff in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältniss etwa 12,92 Gran wiegen, so würden die 3,85 Kubikzoll 0,49742 Gran wiegen, und dies wäre demnach das

Gewicht des Wassers, welches derselbe elektrische Strom zersetzte, der im Stande war, so viel Zinnchlorür, als 3,2 Gran metallischen Zinns liefert, zu zersetzen. Nun ist 0,49742 : 3,2 = 9 (das Aequivalent des Wassers): 57,9, welche letztere Zahl demnach das Gewicht des Zinns sein würde, wenn der Versuch fehlerfrei angestellt und die elektro-chemische Zersetzung in diesem Fall auch bestimmt wäre. In einigen chemischen Werken wird das Aequivalent zu 58 angegeben, in anderen zu 57,9. Beide kommen dem obigen Resultat so nahe und der Versuch selbst ist so geringen Ursachen zur Veränderung unterworfen (wie z. B. die aus der Absorption des Gases im Volta-Elektrometer (716) u. s. w.), dass die Zahlen wenig Zweifel übrig lassen hinsichtlich der Anwendbarkeit des Gesetzes der festen Action in diesen und allen ähnlichen Fällen von elektro-chemischer Zersetzung.

792. Nicht oft habe ich in den Zahlen eine solche Uebereinstimmung erhalten wie in dem eben angeführten Fall. Bei vier Versuchen schwankten die im Volta-Elektrometer entwickelten Gasmengen von 2,95 bis 10,29 Kubikzoll. [**485**] Das Mittel aus diesen vier Versuchen gab 58,53 für das elektrochemische Aequivalent des Zinns.

793. Das nach dem Versuche übrig gebliebene Chlorzinn war reines Chlorür, und Keiner wird nur einen Augenblick zweifeln, dass an der Anode das Aequivalent Chlor entbunden ward, da sich als secundäres Resultat Zinnchlorid bildete und davonging.

794. Auf eine ähnliche Weise wurde mit Bleichlorid experimentirt, ausser dass die positive Elektrode von anderer Substanz genommen wurde. Denn da das an der Anode entbundene Chlor kein höheres Bleichlorid bildet, sondern auf das Platin wirkt, so würde es, falls man Platin anwendete, eine Lösung von dem Chloride dieses Metalls in dem Bleichlorid erzeugen und demgemäss eine Portion Platin zu der Kathode überführen, wodurch das Resultat fehlerhaft werden würde. Ich suchte deshalb nach und fand in dem Graphit eine Substanz, die mit Sicherheit als positive Elektrode in solchen Körpern, wie Chloride, Jodide u. s. w., angewandt werden kann. Chlor und Jod wirken nicht auf den Graphit, sondern werden isolirt entwickelt. Unter jenen Umständen hat auch der Graphit keine Wirkung auf geschmolzenes Chlorid oder Jodid, in das er getaucht wird. Selbst wenn durch Hitze oder durch mechanische Wirkung des entwickelten Gases einige

Flitterchen Graphit abgelöst werden sollten, können sie dem Chlorid nicht schaden.

795. Das Mittel aus drei Versuchen gab die Zahl 100,85 als das Aequivalent des Bleies. Das chemische Aequivalent ist 103,5. Den Fehler meines Versuchs schreibe ich der theilweisen Lösung des Gases in dem Volta-Elektrometer (716) zu; allein die Resultate lassen für mich keinen Zweifel übrig, dass Blei und Chlor in diesem Falle durch die Wirkung einer gegebenen Menge Elektricität (814 etc.) in fest bestimmter Menge entwickelt worden sind.

796. Antimonchlorid. Es war bei der Bemühung, [486] das elektro-chemische Aequivalent des Antimons aus dessen Chlorid herzuleiten, dass ich in einem früheren Theil dieser Untersuchungen auf die Anwesenheit von Wasser in dieser Verbindung schloss (690. 693 etc.).



Fig. 15.

797. Ich bemühte mich, mit Bleioxyd zu experimentiren, welches durch Schmelzen und Glühen des salpetersauren Salzes in einem Platintiegel erhalten worden war, stiess aber dabei auf grosse Schwierigkeiten wegen der zur vollkommenen Schmelzung erforderlichen Temperatur und wegen der grossen Lösekraft (fluxing qualities) dieses Oxyds. Röhren von grünem Glase zeigten sich wiederholentlich als untauglich. Zuletzt schmolz ich das Oxyd in einem kleinen Porcellantiegel, der im Kohlenfeuer stark erhitzt wurde; und da es wesentlich war, dass das Blei an der Kathode unterhalb der Oberfläche ausgeschieden wurde, ward die negative Elektrode, bekleidet mit einer Röhre von grünem Glase, so an dieselbe angeschmolzen, dass nur der Knopf des Platins am unteren Ende (Fig. 15) entblösst blieb, damit dieser unter die Oberfläche gebracht und dadurch alle Luft oder deren Sauerstoff von dem daselbst reducirten Blei ausgeschlossen werden konnte. Als positive Elektrode wurde ein Platindraht angewandt, da derselbe von dem an ihm entwickelten Sauerstoff nicht

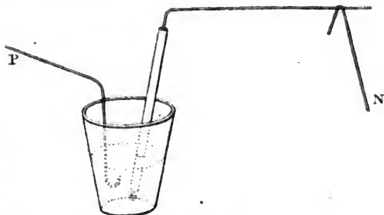


Fig. 16.

angegriffen werden konnte. Die ganze Vorrichtung zeigt Fig. 16.

798. Bei solch einem Versuche fand sich das Aequivalent für das Blei = 93,17. Dieses war sehr viel zu klein, vermuthlich, weil die positive und die negative Elektrode einander in dem Bleioxyd zu nahe standen, wodurch der von dem Sauerstoff an der Anode gebildete Schaum hin und wieder leicht das an der Kathode reducirte Blei berühren und wieder oxydiren konnte. Als ich mich bemühte, diese Fehlerquelle durch Anwendung einer grösseren Menge Bleioxyd zu beseitigen, veranlasste die stärkere Hitze, die nöthig war, um dieselbe in Fluss zu erhalten, eine schnellere Wirkung auf den Tiegel; derselbe [**487**] wurde bald durchgefressen und damit der Versuch unterbrochen.

799. Bei einem Versuche dieser Art gebrauchte ich borsaures Blei (408. 673). Unter dem Einfluss des elektrischen Stromes wurde dabei an der Anode Blei und an der Kathode Sauerstoff abgeschieden, und da die Borsäure bei der Operation weder direct (408) noch zufällig zersetzt wird, vermuthete ich, dass das Resultat von dem Bleioxyd herrührte. Das borsaure Bleioxyd ist kein so heftiges Flussmittel als das Bleioxyd, allein es erfordert zu seiner vollen Schmelzung eine höhere Temperatur, und wenn es nicht sehr heiss ist, bleiben die Sauerstoffblasen an der positiven Elektrode hängen und verzögern den Durchgang der Elektricität. Das Aequivalent für das Blei ergab sich zu 101,29, so nahe an 103,5, dass die Wirkung des Stromes offenbar eine bestimmte war.

800. Wismuthoxyd. — Diese Substanz erforderte, fand ich, eine zu hohe Temperatur und wirkte als Flussmittel zu kräftig, als dass ich mit demselben bei der geringen Musse und Sorgfalt, die darauf verwendet werden konnte, einen Versuch hätte anstellen können.

801. Nun wurde das gewöhnliche Antimonoxyd, bestehend aus einem Proportional Metall und anderthalb Proportionalen Sauerstoff, dem elektrischen Strom unterworfen in einer grünen Glasröhre (789), die in Platinblech eingehüllt und im Kohlenfeuer erhitzt worden. Die Zersetzung begann und ging anfänglich ganz gut, scheinbar in Uebereinstimmung mit dem allgemeinen Gesetze (679. 697) zeigend, dass dieses Oxyd eine Verbindung von solchen Elementen und in solchem Verhältnisse sei, die unter die Herrschaft des elektrischen Stromes gebracht werden könne. Dieser Erfolg kann, wie

ich bereits wahrscheinlich zu machen suchte, herrühren von der Anwesenheit des wahren Oxyds, bestehend aus gleich viel Proportionalen seiner Bestandtheile (693. 696). Die Wirkung verminderte sich aber bald und hörte endlich ganz [**488**] auf, weil sich an der positiven Elektrode ein höheres Antimonoxyd bildete. Diese Verbindung, wahrscheinlich Antimonperoxyd, war unschmelzbar und in Antimonoxyd unlöslich; sie bildete deshalb eine krystallinische Kruste um die positive Elektrode, isolirte dieselbe und verwehrte dadurch der Elektricität den Durchgang. Ob sie, wenn sie schmelzbar und löslich gewesen wäre, zersetzt worden sein würde, ist zweifelhaft, da sie von der erforderlichen Zusammensetzung abweicht (697). Sie war ein sehr natürliches secundäres Product an der positiven Elektrode (779). Beim Oeffnen der Röhre ergab sich, dass an der negativen Elektrode ein wenig Antimon abgeschieden worden war, allein in zu kleiner Menge, als dass ein quantitatives Resultat hätte damit erlangt werden können.

802. Bleijodid. — Mit dieser Substanz kann man in Röhren über einer Weingeistflamme experimentiren (789); allein ich erhielt keine guten Resultate mit ihr, ich mochte positive Elektrode von Platin oder Graphit anwenden. Bei zwei Versuchen ergaben sich mir für das Blei-Aequivalent die Zahlen 75,46 und 73,45 statt 103,5. Dieses leitete ich davon ab, dass sich an der positiven Elektrode Hyperjodid bildete, sich in dem flüssigen Jodid löste, dadurch mit dem an der negativen Elektrode abgeschiedenen Blei in Berührung kam, dasselbe auflöste und dadurch seinerseits wiederum zum einfachen Jodid wurde. Solch ein Hyperjodid giebt es; sehr selten kann ein durch Fällung dargestelltes und wohl gewaschenes Jodid geschmolzen werden, ohne dass sich nicht, aus anwesendem Hyperjodid, Jod entwickelte. Selbst durch blosses Zusammenreiben von Jodid mit Jod bildet sich eine Portion Hyperjodid. Und wiewohl dieses zersetzt wird, wenn man es schmilzt und einige Minuten lang dunkelroth glüht, so ist damit doch nicht ganz die Möglichkeit ausgeschlossen, dass ein wenig von dem, welches sich im grossen Ueberschuss von Jod an der [**489**] Anode gebildet hatte, durch rasche Ströme in der Flüssigkeit bis an die Kathode geführt wurde.

803. Diese Ansicht von den Resultaten wurde durch einen dritten Versuch bestärkt, bei welchem der Abstand zwischen den Elektroden bis zu einem Drittelzoll vergrössert wurde. Denn nun waren die störenden Wirkungen sehr verringert

und die Zahl für das Blei ergab sich = 89,04. Völlig bestätigt wurde dieses durch die Resultate, welche in den sogleich zu beschreibenden Fällen (818) von Ueberführung erhalten wurden.

Die Versuche mit Bleijodid bieten daher keine Ausnahme von dem in Rede stehenden allgemeinen Gesetze dar. sondern können, nach allgemeinen Betrachtungen, als in dasselbe eingeschlossen betrachtet werden.

804. Zinnchlorür. — Geschmolzen leitet es den elektrischen Strom und wird von demselben zersetzt (402); an der Anode scheidet sich Zinn aus und an der Kathode, als secundäres Resultat, Zinnchlorid (779. 790). Die zu seiner Schmelzung erforderliche Temperatur ist zu hoch, als dass es Producte liefern konnte, die zur Wägung geschickt gewesen wären.

805. Nun wurde Jodkalium in einer Röhre (Fig. 13) der elektrolytischen Action ausgesetzt (789). Die negative Elektrode bestand aus einem Bleikügelchen; mittelst dieses hoffte ich das Kalium zurückzuhalten und Resultate zu bekommen, die gewogen und mit den Angaben des Volta-Elektrometers verglichen werden könnten. Allein die aus der erforderlichen hohen Temperatur entspringenden Schwierigkeiten, die Wirkung auf das Glas, die durch das anwesende Blei veranlasste Schmelzbarkeit des Platins und andere Umstände hinderten mich, dergleichen Resultate zu bekommen. Wie in den früheren Fällen wurde das Jodid zersetzt, unter Abscheidung von Jod an der Anode und von Kalium an der Kathode.

806. Bei einigen dieser Versuche wurden mehrere Substanzen neben einander angebracht und gleichzeitig [**490**] durch einen nämlichen elektrischen Strom zersetzt. So liess ich den Strom gleichzeitig auf Zinnchlorür, Bleichlorid und Wasser einwirken. Es ist überflüssig zu sagen, dass die Resultate vergleichbar waren, dass Zinn, Blei, Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff in fester und den elektro-chemischen Aequivalenten entsprechender Menge entwickelt wurden.

807. Wenden wir uns nun zu einer anderen Art von Erweise der festen chemischen Action der Elektricität. Gäbe es irgend einen Umstand von Einfluss auf die Menge der bei elektrolytischer Action entwickelten Substanzen, so sollte man denken, würde er eintreten, wenn Elektroden von verschiedenen Substanzen, begabt mit sehr ungleicher chemischer Verwandtschaft zu den entwickelten Körpern, angewandt

würden. Platin hat in verdünnter Schwefelsäure kein Vermögen, sich mit dem Sauerstoff an der Anode zu verbinden, wiewohl der letztere im Entstehungszustande an ihr entwickelt wird. Kupfer andererseits verbindet sich sogleich mit dem Sauerstoff, sowie es mittelst des Wasserstoffs durch den elektrischen Strom in Freiheit gesetzt wird. Und Zink ist nicht allein im Stande, sich mit Sauerstoff zu verbinden, sondern vermag auch denselben, ohne Hülfe der Elektricität, geradezu aus dem Wasser abzuscheiden, unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoffgasblasen. Und doch, als diese drei Substanzen nach einander in drei ähnlichen Portionen derselben Schwefelsäure von 1,336 spec. Gew. als Elektroden gebraucht wurden, ward durch den elektrischen Strom genau dieselbe Menge Wasser zersetzt und genau dieselbe Menge Wasserstoff an den Kathoden in den drei Lösungen in Freiheit gesetzt.

808. Der Versuch ward so angestellt. Portionen von jener verdünnten Schwefelsäure wurden in drei Schalen gegossen und drei Volta-Elektrometer von der Form Fig. 5 und 7 mit derselben Säure gefüllt und in den Schalen umgekehrt, in jeder eins (707). Ein mit [**491**] dem positiven Ende einer Volta'schen Batterie verbundener Zinkstreif wurde in die erste Schale getaucht, hier die positive Elektrode bildend, und der Wasserstoff, der sich durch directe Einwirkung der Säure reichlich an ihr entwickelte, entweichen gelassen. Ein Kupferstreif, welcher in die Säure der zweiten Schale tauchte, wurde mit der negativen Elektrode der ersten Schale verbunden und ein Platinstreif, welcher in die Säure der dritten Schale tauchte, wurde verbunden mit der negativen Elektrode der zweiten Schale. Die negative Elektrode der dritten Schale wurde mit einem Volta-Elektrometer verbunden (711) und dieses wiederum mit dem negativen Ende der Volta'schen Batterie.

809. Gleich nach dem Schlusse der Kette begann die elektro-chemische Action in allen Gefässen. Der Wasserstoff stieg in anscheinend unverminderter Menge von der positiven Zink-Elektrode in der ersten Schale auf. An der positiven Kupfer-Elektrode in der zweiten Schale entwickelte sich kein Sauerstoff, wohl aber ward hier schwefelsaures Kupferoxyd gebildet. An der positiven Platin-Elektrode in der dritten Schale entwickelte sich dagegen reines Sauerstoffgas, ohne dass sie angegriffen wurde. In allen Schalen aber war die Menge des an den negativen Platin-Elektroden

entwickelten Wasserstoffs gleich und ebenso gross als das im Volta-Elektrometer entwickelte Wasserstoffvolum, dadurch zeigend, dass der Strom in allen Gefässen eine gleiche Menge Wasser zersetzt hatte. Bei diesem Versuch hatte sich demnach die chemische Action der Elektricität als vollkommen bestimmt erwiesen.

810. Ein ähnlicher Versuch wurde mit einer durch ein gleiches Volum Wasser verdünnten Salzsäure angestellt. Die drei positiven Elektroden waren von Zink, Silber und Platin. Die erste vermag ohne Hülfe des Stromes Chlor abzuscheiden und sich mit demselben zu verbinden; die zweite kann sich mit dem Chlor nur [**492**] nach dessen Abscheidung durch den elektrischen Strom verbinden und die dritte ist fast ganz unfähig zu einer Verbindung mit demselben. Die drei negativen Elektroden waren wie zuvor Platinstreifen, befestigt in Glasröhren. Bei diesem Versuche wie bei dem vorhergehenden war die an den Kathoden entwickelte Wasserstoffmenge gleich bei allen und ebenso gross als die des im Volta-Elektrometer entwickelten Wasserstoffs. Ich habe bereits meine Gründe angeführt, die mich glauben lassen, dass es die Salzsäure sei, welche direct durch die Elektricität zersetzt wird (764); und die Resultate beweisen, dass die so zersetzten Mengen vollkommen bestimmt sind und proportional der durchgegangenen Elektricitätsmenge.

811. Bei diesem Versuch verzögerte das in der zweiten Schale gebildete Chlorsilber den Durchgang des elektrischen Stromes vermöge des zuvor beschriebenen Leitungsgesetzes (394), so dass es während des Versuchs vier bis fünf Mal abgewaschen werden musste. Doch dadurch entstand kein Unterschied zwischen dem Resultate dieses Gefässes und dem der anderen.

812. Nun wurde Holzkohle sowohl in Schwefel- als in Salzsäure als positive Elektrode gebraucht (808. 810), allein ohne dass sich dadurch die Resultate veränderten. Eine positive Zink-Elektrode, in schwefelsaurem Natron oder einer Lösung von Kochsalz angewandt, gab eben so constante Resultate.

813. Versuche ähnlicher Art wurden nun mit Körpern in ganz verschiedenem Zustande angestellt, z. B. mit geschmolzenen Chloriden und Jodiden. Bereits beschrieb ich einen Versuch mit geschmolzenem Chlorsilber, wobei die Elektroden von metallischem Silber waren, die negative durch das sich

ansetzende Metall dicker und länger, die positive aber angefressen und aufgelöst wurde (541). Dieser Versuch wurde wiederholt, zu dem Ende zwei gewogene Stücke Silber als Elektrode angewandt und ein Volta-Elektrometer mit in die Kette eingeschlossen. Grosse Sorgfalt wurde darauf verwandt, die negative [**493**] Elektrode so regelmässig und stetig herauszuziehen, dass die Krystalle des reducirten Silbers niemals eine metallische Communication unter der Oberfläche des geschmolzenen Chlorids herstellten. Nach Beendigung des Versuchs wurde die positive Elektrode abermals gewogen und ihr Verlust bestimmt. Das von der negativen Elektrode in successiven Portionen abgenommene Gemenge von Chlorsilber und Metall wurde zur Bestimmung des Chlorids mit Ammoniakflüssigkeit digerirt und das zurückbleibende metallische Silber gewogen. Dieses war das an der Kathode Reducirte; es betrug genau so viel wie das an der Anode Gelöste und jede Portion war so nahe wie möglich gleich dem Aequivalent des im Volta-Elektrometer zersetzten Wassers.

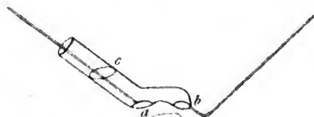


Fig. 17.

814. Die Unschmelzbarkeit des Silbers in der angewandten Temperatur, sowie die Länge und Verästelung seiner Krystalle machen die Anstellung des eben beschriebenen Versuchs schwierig und dessen Resultate unsicher. Ich arbeitete daher mit Chlorblei und brauchte dabei eine grüne Glasröhre, gestaltet wie Fig. 17. In den Boden einer kleinen Röhre wurde, wie zuvor beschrieben (789), ein gewogener Platindraht eingeschmolzen, dann die Röhre, etwa einen halben Zoll von ihrem geschlossenen Ende entfernt, unter einem Winkel gebogen und endlich der Theil zwischen dem Knie und dem Ende, nachdem er weich gemacht worden, etwas in die Höhe gezogen, um eine Brücke oder vielmehr eine Scheidewand zu bilden für zwei kleine Vertiefungen oder Mulden *a*, *b* in der Röhre, wie Figur es zeigt. Diese Vorrichtung wurde, wie früher, damit eine Weingeistflamme darunter gestellt werden konnte, an einem Platindraht aufgehängt, und zwar so geneigt, dass während der Schmelzung des Bleichlorids alle Luft entweichen konnte. Die positive Elektrode bestand aus einem Platindraht, [**494**] aufgerollt an einem Ende zu einem Knopf, an den etwa 20 Gran

metallischen Bleis angeschmolzen waren, und übrigens eingeschlossen in eine kleine enge Glasröhre, die späterhin zerbrochen wurde. So vorgerichtet wurde der Draht mit seinem Knopf gewogen und das Gewicht aufgezeichnet.

815. Jetzt wurde Chlorblei in die Röhre gebracht und sorgfältig gewogen, auch dann die verbleite Elektrode eingeführt, worauf das Metall an ihrem Ende bald schmolz. In diesem Zustande der Dinge wurde die Röhre bis *c* mit geschmolzenem Bleichlorid gefüllt, das Ende der in die Mulde *b* eingeschmolzenen Elektrode negativ gemacht und die in die Mulde *a* getauchte Elektrode von geschmolzenem Blei durch Verknüpfung mit dem Leitdraht einer Volta'schen Säule positiv gemacht. Auch wurde ein Volta-Elektrometer in die Kette eingeschaltet.

816. Sogleich nach geschlossener Verknüpfung mit der Volta'schen Batterie ging der Strom durch und die Zersetzung begann. An der positiven Elektrode entwickelte sich kein Chlor; allein da das geschmolzene Chlorid durchsichtig war, konnte man bemerken, dass sich bei *b* allmählich ein Knopf von Legirung bildete und vergrösserte, während bei *a* das Blei nach und nach abnahm. Nach einiger Zeit wurde der Versuch unterbrochen, die Röhre erkalten gelassen und dann zerbrochen. Die Drähte mit ihren Knöpfen wurden gesäubert und gewogen und ihre Gewichtsveränderungen mit den Angaben des Volta-Elektrometers verglichen.

817. Bei diesem Versuche hatte die positive Elektrode gerade ebenso viel Blei verloren als die negative gewonnen (795) und der Verlust oder Gewinn entsprach sehr nahe dem Aequivalent des im Volta-Elektrometer zersetzten Wassers, gab nämlich für das Blei die Zahl 101,5. Es ist also in diesem Beispiele klar, dass es keine Veränderung in der festen Action des elektrischen Stromes hervorbringt, man mag während des Versuchs [**495**] eine starke Affinität oder gar keine für die an der Anode abgeschiedene Substanz wirksam sein lassen (807).

818. Ein ähnlicher Versuch wurde nun mit Bleijodid angestellt und auf diese Weise alle aus der Bildung von Hyperjodid entspringende Störung vermieden (803). Während der ganzen Action entwickelte sich kein Jod und zuletzt war der Bleiverlust an der Anode ebenso gross als der Bleigewinn an der Kathode, oder entsprach, durch Vergleichung mit dem Resultat in dem Volta-Elektrometer, der Zahl = 103,5.

819. Nun wurde Zinnchlorür auf dieselbe Weise dem elektrischen Strom unterworfen, natürlich unter Anwendung einer positiven Elektrode von Zinn. Es bildete sich kein Zinnchlorid (779. 790). Bei Untersuchung der beiden Elektroden hatte die positive genau so viel verloren als die negative gewonnen, und durch Vergleich mit dem Volta-Elektrometer fand sich für das Zinn die Zahl 59.

820. Bei diesen und ähnlichen Versuchen ist es sehr nothwendig, das Innere der Knöpfe von Legirung an den Enden der Leitdrähte zu untersuchen, denn zuweilen sind sie, besonders die positiv gewesenen, voller Höhlen, Portionen von dem angewandten Chlorid oder Jodid einschliessend, welche entfernt werden müssen, ehe man das Gewicht ermittelt. Häufiger ist dies der Fall beim Blei als beim Zinn.

821. Alle diese Thatsachen, glaube ich, beweisen auf's Uebereinstimmendste und Unwiderleglichste die Wahrheit des wichtigen Satzes, welchen ich zu Anfang aussprach, nämlich: dass die chemische Kraft eines elektrischen Stromes direct der absoluten Menge von durchgegangener Elektricität proportional sei (377. 783). Sie beweisen ferner, dass dieser Satz nicht bloss für eine Substanz, z. B. Wasser, richtig ist, sondern überhaupt für alle elektrolytischen Substanzen, sowie überdies, dass [**496**] die mit irgend einer Substanz erhaltenen Resultate nicht bloss unter einander stimmen, sondern auch mit denen von anderen Substanzen, so dass sich alles zusammen combinirt zu einer Reihe fest bestimmter elektro-chemischer Actionen (505). Ich will hiermit nicht sagen, dass es keine Ausnahmen gebe; vielleicht giebt es deren, besonders unter den durch schwache Verwandtschaft zusammengehaltenen Substanzen; allein ich glaube nicht, dass irgend eine den aufgestellten Satz ernstlich erschüttern werde. Wenn in der wohl erwogenen, wohl untersuchten, und ich kann sicher sagen, wohl festgestellten Lehre von der Bestimmtheit der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft solche Ausnahmen vorkommen, wie es wirklich häufig der Fall ist, ohne dass sie unser Zutrauen zu dieser Lehre im Allgemeinen schwächen, so muss man auch billig urtheilen, wenn sich hier, an der Eröffnung einer neuen Ansicht von der elektro-chemischen Action, Ausnahmen zeigen sollten, muss sie nicht denen, die mit der Vervollkommnung dieser Ansicht beschäftigt sind, als Hemmnisse entgegenstellen, sondern für eine Weile bei Seite legen, in der Hoffnung, dass

sie zuletzt eine vollständige und befriedigende Erklärung finden werden.

---

822. Die eben aus einander gesetzte und, wie ich glaube, festgestellte Lehre von *bestimmter chemischer Action* führt zu einigen neuen Ansichten in Betreff der Beziehungen und Classificationen der Körper, welche dieser Action unterworfen oder mit ihr verknüpft sind. Einige derselben will ich nun betrachten.

823. Zuerst können zusammengesetzte Körper in zwei grosse Klassen getheilt werden, nämlich in die durch den elektrischen Strom zersetzbaren und durch ihn nicht zersetzbaren. Von den letzteren sind einige Leiter, andere [497] Nichtleiter der Volta'schen Elektricität *). Die ersteren hängen, was ihre Zersetzbarkeit betrifft, nicht bloss von der Natur ihrer Bestandtheile ab (denn aus denselben zwei Elementen können Körper gebildet werden, von denen einer zu der ersten und der andere zu der zweiten Klasse gehört (697)), sondern wahrscheinlich auch von dem Verhältniss derselben. Es ist ferner merkwürdig, dass mit sehr wenigen, vielleicht gar keinen Ausnahmen (414. 691) diese zersetzbaren Körper genau diejenigen sind, welche von dem früher von mir beschriebenen (394) merkwürdigen Gesetz der Leitung beherrscht werden; denn dieses Gesetz erstreckt sich nicht auf die vielen schmelzbaren zusammengesetzten Substanzen, die von dieser Klasse ausgeschlossen sind. Ich schlage daher vor, die Körper dieser Klasse *Elektrolyte* (664) zu nennen.

824. Ferner bilden die Substanzen, in welche diese unter dem Einfluss des elektrischen Stromes zerfallen, eine ausserordentlich wichtige allgemeine Klasse. Sie sind verbindbare Körper, stehen in directer Beziehung zu den Fundamentalsätzen der Lehre von der chemischen Verwandtschaft und jeder derselben wird während der elektrolytischen Action in einem festen Verhältnisse entwickelt. Als Benennungen habe ich vorgeschlagen für diese Körper im Allgemeinen: *Ionen*, und im Besonderen, je nachdem sie an der *Anode* oder

---

*) Unter Volta'scher Elektricität verstehe ich hier bloss eine Elektricität aus sehr ergiebiger Quelle und von sehr geringer Intensität.

Kathode erscheinen: Anionen und Kationen, und für die relativen Mengen, in denen sie entwickelt werden: elektro-chemische Aequivalente. Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Jod, Blei und Zinn sind Ionen, die drei ersten sind Anionen, die beiden [498] Metalle Kationen und 1, 8, 36, 125, 104, 58 sind nahe ihre elektro-chemischen Aequivalente.

825. Eine Uebersicht von gewissen bereits ausgemittelten Punkten in Betreff der Elektrolyte, Ionen und elektrochemischen Aequivalente lässt sich in folgender allgemeinen Form von Propositionen geben, ohne, wie ich hoffe, einen merklichen Fehler einzuschliessen.

826. I. Ein einzelnes, d. h. mit einem anderen nicht verbundenes Ion hat keine Neigung, zu dieser oder jener Elektrode zu gehen, und verhält sich vollkommen indifferent gegen den durchgehenden Strom, sobald es nicht selbst eine Verbindung elementarer Ionen ist und so einer wirklichen Zersetzung unterliegt. Auf diese Thatsache ist grösstentheils der Beweis gegründet, den ich zu Gunsten der neuen Theorie der elektrochemischen Zersetzung beigebracht und in einer früheren Reihe dieser Untersuchungen aufgestellt habe (518 etc.).

827. II. Wenn ein Ion im richtigen Verhältnisse (697) verbunden ist mit einem anderen, ihm in seinen gewöhnlichen chemischen Beziehungen sehr entgegengesetzten, d. h. wenn ein Anion verbunden ist mit einem Kation, so werden beide wandern, das eine zu der Anode, das andere zu der Kathode des in Zersetzung begriffenen Körpers (530. 542. 547).

828. III. Wenn daher ein Ion zu einer der Elektroden geht, muss auch ein anderes Ion gleichzeitig zu der anderen Elektrode gehen, wiewohl es, wegen secundärer Action, vielleicht nicht zum Vorschein kommt (743).

829. IV. Ein direct durch den elektrischen Strom zersetzbarer Körper, d. h. ein Elektrolyt, muss aus zwei Ionen bestehen und diese also bei dem Act der Zersetzung ausgeben.

830. V. Unter Körpern, aus denselben zwei Ionen zusammengesetzt, giebt es nur einen Elektrolyt, wenigstens scheint es nur einen zu geben gemäss dem Gesetz (697), dass die elementaren Ionen nur in gleich [499] viel elektrochemischen Aequivalenten und nicht in Multiplis derselben zu den Elektroden gehen können.

831. VI. Ein für sich nicht zersetzbarer Körper, wie

Borsäure, wird auch in einer Verbindung nicht direct durch den elektrischen Strom zersetzt (780). Er kann als ein Ion wirken, kann als Ganzes zu der Anode oder Kathode gehen, giebt aber nicht seine Elemente aus, ausgenommen zufällig durch eine secundäre Action. Vielleicht ist es überflüssig zu bemerken, dass dieser Satz keine Beziehung hat zu dergleichen Körpern wie das Wasser, welche durch die Anwesenheit anderer Körper bessere Elektricitätsleiter und darum leichter zersetzt werden.

832. VII. Die Natur der Substanz, aus welcher die Elektrode besteht, vorausgesetzt nur, dass sie leitend sei, bewirkt keine Verschiedenheit in der elektro-chemischen Action, weder in deren Art noch deren Grad (807. 813); aber einen starken Einfluss hat sie vermöge secundärer Action (744) auf den Zustand, in welchem die Ionen zuletzt erscheinen. Aus diesem Satze kann man einen Vortheil ziehen, indem man solche Ionen, die im freien Zustand unbehandelbar sein würden*), im verbundenen auffängt.

833. VIII. Eine Substanz, welche, als Elektrode angewandt, sich ganz mit dem an ihr entwickelten Ion zu verbinden vermag, ist, glaube ich, auch ein Ion und verbindet sich in dergleichen Fällen in der durch ihr elektro-chemisches Aequivalent vorgestellten Menge. Alle von mir angestellten Versuche stimmen mit dieser Ansicht und sie erscheint mir gegenwärtig als eine nothwendige [500] Folgerung aus denselben. Ob sich aus den secundären Actionen, wo das Ion zwar nicht auf die Substanz der Elektrode, wohl aber auf die umgebende Flüssigkeit einwirkt (744), dieselbe Folgerung ergebe, erfordert zu seiner Entscheidung eine ausgedehntere Untersuchung.

834. IX. Zusammengesetzte Ionen sind nicht nothwendig zusammengesetzt aus elektro-chemischen Aequivalenten einfacher Ionen. Schwefelsäure, Borsäure, Phosphorsäure z. B.

---

*) Oft können die angewandten Elektroden von solcher Natur sein, dass sie mit der Flüssigkeit, in welche sie eingetaucht sind, einen elektrischen Strom hervorbringen, entweder von gleicher oder entgegengesetzter Richtung mit dem der Volta'schen Batterie, und hierdurch oder durch eine directe chemische Action werden dann die Resultate bedeutend getrübt. Mitten unter allen diesen störenden Einwirkungen bringt indess der elektrische Strom, welcher in irgend einer Richtung durch den zersetzt werdenden Körper geht, seine eigene bestimmte elektrolytische Action hervor.

sind Ionen, aber keine Elektrolyte, d. h. sind nicht aus elektro-chemischen Aequivalenten einfacher Ionen zusammengesetzt.

835. X. Elektro-chemische Aequivalente sind immer übereinstimmend, d. h. die nämliche Zahl, welche das Aequivalent der Substanz *A* vorstellt, wenn diese von der Substanz *B* getrennt wird, stellt auch dasselbe vor, wenn *A* von *C* getrennt wird. So ist 8 das elektro-chemische Aequivalent des Sauerstoffs, wenn er vom Wasserstoff oder Zinn oder Blei abgeschieden wird, und ebenso ist 103,5 das elektro-chemische Aequivalent des Bleies, dieses mag vom Sauerstoff oder Chlor oder Jod getrennt werden.

836. XI. Die elektro-chemischen Aequivalente sind den gewöhnlichen chemischen gleich.

837. Durch den Versuch und die vorhergehenden Sätze kann man auf verschiedene Weisen zur Kenntniss der Ionen und ihrer elektro-chemischen Aequivalente gelangen.

838. Zunächst können sie direct bestimmt werden, wie es in vielen bereits angeführten Versuchen mit dem Wasserstoff, Sauerstoff, Blei und Zinn geschehen ist.

839. Dann lässt sich aus den Sätzen II und III die Kenntniss vieler anderer Ionen und auch deren Aequivalente ableiten. Als bei Zersetzung von Bleichlorid Platin angewandt wurde (395), konnte kein Zweifel mehr darüber obwalten, dass das Chlor zur Anode ging, wiewohl es sich mit dem Platin daselbst verband; denn wenn [**501**] die positive Elektrode von Graphit war (794), entwickelte es sich daselbst im freien Zustande. Ebenso konnte es in keinem der Fälle zweifelhaft bleiben, dass nicht für jede 103,5 Th. Blei, die sich an der Kathode ausschieden, 36 Th. Chlor an der Anode entwickelt wurden, denn das übrig gebliebene Bleichlorid war unverändert. So auch, wenn in einer Metalllösung ein Volum Sauerstoff oder eine so viel Sauerstoff enthaltende secundäre Verbindung an der Anode erschien, konnte kein Zweifel darüber entstehen, dass nicht zwei Volume Wasserstoff zur Kathode übergegangen waren, wenn sie auch, vermöge einer secundären Action, zur Reduction der Oxyde von Blei, Kupfer oder anderen Metallen verwandt worden waren. Auf diese Weise lernen wir aus den in diesen Abhandlungen beschriebenen Versuchen, dass Chlor, Jod, Brom, Fluor, Calcium, Kalium, Strontium, Magnesium, Mangan u. s. w. Ionen sind und dass ihre elektro-chemischen Aequivalente gleich sind den gewöhnlichen chemischen.

840. Die Sätze IV und V erweitern unsere Mittel, Belehrung einzusammeln. Denn wenn ein Körper von bekannter chemischer Zusammensetzung sich zersetzbar erweist und die Natur der an einer der Elektroden als primäres oder selbst secundäres Resultat (743. 777) ausgeschiedenen Substanz bestimmt worden ist, lässt sich das elektro-chemische Aequivalent dieses Körpers aus der bekannten festen Zusammensetzung der ausgeschiedenen Substanz herleiten. Wenn so z. B. geschmolzenes Zinnchlorür durch den Volta'schen Strom zersetzt wird (804), kann daraus geschlossen werden, dass beide, Jod und Zinn, Ionen sind, und dass die verhältnissmässigen Mengen, in welchen sie sich in der geschmolzenen Verbindung vereinigt befanden, ihre elektro-chemischen Aequivalente ausdrücken. Ferner lässt sich folgern, dass das geschmolzene Jodkalium (805) ein Elektrolyt ist, und dass die chemischen Aequivalente auch die elektro-chemischen sind.

[**502**] 841. Der Satz VIII, einer ausführlichen Experimental-Untersuchung unterworfen, wird nicht bloss die durch Anwendung der übrigen Sätze erhaltenen Resultate bestätigen helfen, sondern auch reichliche Belehrung über die aus ihm selbst fliessenden geben.

842. In vielen Fällen werden die secundären Resultate, entstanden durch Einwirkung des ausgeschiedenen Ions auf die in der umgebenden Flüssigkeit oder Lösung enthaltenen Substanzen, das elektro-chemische Aequivalent liefern. So ward aus einer Lösung von essigsaurem Blei und, soweit ich untersucht habe, auch aus anderen Oxydsalzlösungen, die der reducirenden Wirkung des an der Kathode in Entstehung begriffenen Wasserstoffs ausgesetzt waren, das Metall in gleicher Menge gefällt, wie wenn es ein primäres Educt gewesen wäre (vorausgesetzt nur, dass kein freier Wasserstoff entwich), und es gab daher genau die Zahl, welche das elektro-chemische Aequivalent desselben vorstellt.

843. In Folge dieses Satzes können secundäre Resultate zuweilen als Messer des Volta-elektrischen Stromes benutzt werden (706. 740), doch giebt es nicht viele Metalllösungen, die diesem Behufe wohl entsprechen; denn wenn das Metall nicht leicht fällbar ist, wird Wasserstoff an der Kathode entwickelt und dadurch das Ergebniss fehlerhaft. Wenn an der Anode ein höheres Oxyd gebildet wird, oder wenn das gefällte Metall quer durch die Lösung krystallisirt und die positive Elektrode berührt, werden ähnliche fehlerhafte

Resultate erhalten. Ich glaube, dass die Lösungen einiger vegetabilischen Salze, wie die von essigsaurem Quecksilber- oder Zinkoxyd, für obigen Zweck geeignet sein werden.

844. Nach den ersten Versuchen zur Feststellung der bestimmten chemischen Action der Elektricität habe ich nicht angestanden, die directeren Resultate der chemischen Analyse auf die Berichtigung der als elektrolytische Resultate erhaltenen Zahlen anzuwenden. Dies lässt [**503**] sich offenbar in vielen Fällen thun, ohne sich gegen die Strenge wissenschaftlicher Untersuchung zu viel Freiheit herauszunehmen. Die Reihe der Zahlen, welche die elektro-chemischen Aequivalente vorstellen, bleiben nothwendig, wie die gewöhnlichen Aequivalente chemisch wirkender Körper, einer beständigen Berichtigung durch den Versuch und durch vernünftige Schlüsse unterworfen.

845. Ich gebe die folgende kurze Tafel von Ionen und ihren elektro-chemischen Aequivalenten mehr als Beispiel eines ersten Versuchs, denn als eine Abhülfe des sehr schnell merkbaren Mangels einer vollständigen und vollkommenen Uebersicht dieser Klasse von Körpern. In Betracht des ausserordentlichen Nutzens einer solchen (vorausgesetzt wohl entworfenen) Tafel für die Entwicklung der innigen Beziehung der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft zu den elektrischen Actionen und für die Identificirung beider, nicht nach blosser Phantasie, sondern durch überzeugende Gründe, mag es erlaubt sein, die Hoffnung auszusprechen, dass die Bemühung immer darauf gerichtet sein möge, sie zu einer Tafel von wirklichen und nicht hypothetischen elektro-chemischen Aequivalenten zu machen; denn sonst übersehen wir die Thatsachen und verlieren die direct auf unserem Wege liegenden Kenntnisse ganz aus dem Auge und Gedächtniss.

846. Die folgenden äquivalenten Zahlen behaupten nicht genau zu sein; sie sind fast sämmtlich aus den chemischen Resultaten anderer Naturforscher entnommen, zu denen ich in diesem Bezuge mehr Zutrauen als zu mir selbst habe.

[**504**] 847. Tafel über die Ionen:

Anionen.

Sauerstoff. . . .	8	Selensäure . . .	64	Weinsäure . . .	66
Chlor	35,5	Salpetersäure .	54	Citronensäure .	58
Jod	126	Chlorsäure . . .	75,5	Kleesäure. . . .	36
Brom	78,3	Phosphorsäure .	35,7	Schwefel (?) . .	16
Fluor	18,7	Kohlensäure . .	22	Selen (?)	
Cyan.	26	Borsäure	24	Schwefelcyan	
Schwefelsäure .	40	Essigsäure . . .	51		

Kationen.

Wasserstoff . .	1	Kadmium . . .	55,8	Natron	31,3
Kalium	39,2	Cerium.	46	Lithion	18
Natrium.	23,3	Kobalt.	29,5	Baryt	76,7
Lithium.	10	Nickel	29,5	Strontian	51,8
Barium	68,7	Antimon. . . .	64,6?	Kalk.	28,5
Strontium. . . .	43,8	Wismuth . . .	71	Talkerde	20,7
Calcium.	20,5	Quecksilber . .	200	Thonerde	(?)
Magnesium . . .	12,7	Silber	108	Oxydule überhaupt	
Mangan.	27,7	Platin	98,6?		
Zink	32,5	Gold	(?)	Chinin.	171,6
Zinn	57,9	——		Cinchonin. . . .	160
Blei	103,5			Morphin.	290
Eisen	28	Ammoniak . .	17	Pflanzenbasen überhaupt.	
Kupfer	31,6	Kali	47,2		

848. Diese Tafel könnte ferner in Gruppen solcher Substanzen angeordnet werden, die entweder mit einander wirken oder einander ersetzen. So z. B. wirken Säuren und Basen in Beziehung auf einander, aber sie wirken nicht in Gesellschaft mit Sauerstoff, Wasserstoff oder elementaren Substanzen. Es leidet indess wenig oder gar keinen Zweifel, dass, wenn man die elektrischen Beziehungen der Körpertheilchen genau untersuchte, diese Eintheilung gemacht werden müsste. Die einfachen Substanzen, nebst Cyan und Schwefelcyan und einem oder zwei anderen zusammengesetzten Körpern, werden wahrscheinlich die erste Gruppe bilden, sowie die Säuren und Basen, nebst solchen analogen Verbindungen, die sich als Ionen erweisen, die zweite Gruppe. Ob diese alle Ionen einschliessen werde, oder ob eine dritte Klasse von verwickelteren Resultaten erforderlich sei, müssen künftige Untersuchungen entscheiden.

[**505**] 849. Alle unsere jetzigen elementaren Körper sind wahrscheinlich Ionen, aber gewiss ist es noch nicht. Von einigen ist es wünschenswerth, baldmöglichst entschieden zu

sehen, ob sie ein Recht auf den Titel eines Ions haben; solche sind: Kohle, Phosphor, Stickstoff, Kiesel, Bor, Aluminium. Es giebt auch einige zusammengesetzte Körper, namentlich die Thonerde und die Kieselerde, von denen zu wünschen wäre, dass ihnen baldigst durch unzweifelhafte Versuche ihre Klasse angewiesen würde. Es ist auch möglich, dass alle verbindbaren Körper, zusammengesetzte wie einfache, in die Klasse der Ionen gehören; doch scheint es mir für jetzt nicht wahrscheinlich. Die experimentellen Beweise, welche ich besitze, sind noch so gering im Vergleich mit denen, welche in Bezug auf diesen Punkt gesammelt werden müssen, dass ich mich scheue, eine entschiedene Meinung hierüber auszusprechen.

850. Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich die Lehre von der bestimmten elektro-chemischen Action für äusserst wichtig halte. Durch ihre Thatsachen berührt sie, unmittelbarer und inniger als es irgend eine frühere Thatsache oder eine Reihe von Thatsachen gethan, die schöne Idee, dass die gewöhnliche chemische Verwandtschaft eine blosse Folge sei der elektrischen Anziehungen zwischen den Theilchen verschiedenartiger Substanzen; und wahrscheinlich wird sie uns zu Mitteln führen, durch welche wir im Stande sind, das, was gegenwärtig dunkel ist, aufzuklären und entweder die Wahrheit dieser Idee vollständig zu erweisen, oder das, was etwa ihre Stelle einnehmen könnte, aus einander zu setzen.

851. Ein sehr grosser Nutzen der elektro-chemischen Aequivalente wird der sein, mittelst ihrer in zweifelhaften Fällen zu entscheiden, welches das wahre chemische Aequivalent oder bestimmte Proportional oder Atomengewicht eines Körpers sei. Denn ich habe eine solche Ueberzeugung, dass es die nämliche Kraft sei, welche die elektro-chemische Zersetzung und die gemeine chemische [506] Anziehung beherrscht, bin so überzeugt von dem überwältigenden Einfluss derjenigen Naturgesetze, welche die erstere bestimmt machen, dass ich keinen Anstand nehme zu glauben, auch die letztere sei ihnen unterthan. Ist aber dies der Fall, so kann ich nicht zweifeln, dass, bei Annahme von Wasserstoff = 1 und mit Vernachlässigung kleiner Brüche behufs der Einfachheit der Zahlen, das Aequivalent oder das Atomgewicht des Sauerstoffs sei 8, des Chlors 36, des Broms 78,4, des Bleis 103,5, des Zinns 59 u. s. w., ungeachtet eine sehr hohe Autorität mehrere dieser Zahlen in Zweifel zieht.

8. Von der absoluten Elektricitätsmenge, die den Theilchen oder Atomen der Materie beigesellt ist.

852. Die Theorie der festen elektrolytischen oder elektrochemischen Action berührt, wie mir scheint, unmittelbar die Frage von der absoluten Quantität der den verschiedenen Körpern angehörigen Elektricität oder elektrischen Kraft. Vielleicht ist es unmöglich, über diesen Punkt zu sprechen, ohne den gegenwärtigen Bereich der Thatsachen zu überschreiten, und doch ist es ebenso unmöglich, ja vielleicht selbst unpolitisch, diesen Gegenstand nicht zu erörtern. Freilich wissen wir nichts von dem, was ein Atom ist, aber wir können doch nicht umhin, uns darunter ein kleines Theilchen zu denken, welches dasselbe in der Idee vorstellt; und wiewohl wir uns in ebenso grosser, wenn nicht gar in grösserer Unwissenheit hinsichtlich der Elektricität befinden, so dass wir nicht sagen können, ob sie eine besondere Materie sei, oder ob sie aus mehreren Materien bestehe, ob sie eine blosse Bewegung der gewöhnlichen Materie sei, oder eine dritte Art von Kraft oder Agens — so giebt es doch eine unermessliche Zahl von Thatsachen, welche uns zu dem Glauben berechtigt, die Atome der Materie seien begabt oder vergesellschaftet mit elektrischen Kräften, welchen sie ihre hauptsächlichsten Eigenschaften verdanken, [507] und unter diesen auch ihre gegenseitige Verwandtschaft. Seitdem wir, durch *Dalton*'s Lehre, wissen, dass die chemischen Kräfte, unter wie verschiedenartigen Umständen sie auch sich äussern, bestimmt sind für jeden Körper, wissen wir auch den in solchen Körpern vorhandenen relativen Kraftgrad zu schätzen, und wenn zu dieser Kenntniss noch die Thatsache kommt, dass die Elektricität, welche wir für fähig halten, unter Beibehaltung ihrer chemischen Kraft ihren Wohnsitz für eine Weile zu verlassen und von Ort zu Ort zu wandern, gemessen werden kann, und sie, so gemessen, sich ebenso bestimmt in ihrer Wirkung erweist, als irgend eine jener Portionen, welche mit den Theilchen der Materie verknüpft bleiben und diesen ihr chemisches Verhalten ertheilen —, so scheinen wir das Glied gefunden zu haben, welches den frei gewordenen Elektricitätsantheil verknüpft mit jenem, der den Körpertheilchen in ihrem natürlichen Zustande angehört.

853. Nun ist es wundervoll zu beobachten, wie klein die Menge eines zusammengesetzten Körpers ist, welche durch

eine gewisse Portion Elektricität zersetzt wird. Betrachten wir beispielshalber diese und einige andere Punkte bei dem Wasser. Ein Gran Wasser, das zur besseren Leitung angesäuert worden ist, erfordert zu seiner Zersetzung einen elektrischen Strom von 3,75 Minuten Dauer, und dieser muss stark genug sein, um einen Platindraht von $^1/_{104}$ Zoll Dicke*) während dieser ganzen Zeit in Berührung mit [**508**] der Luft rothglühend zu erhalten und einen sehr hellen und anhaltenden Lichtstrom zu geben, wenn er irgendwo durch Kohlenspitzen unterbrochen wird. Erwägt man die instantane Entladung der Spannungs-Elektricität, wie sie durch die schönen Versuche von Hrn. *Wheatstone* erläutert wird**), und erinnert sich dessen, was ich früher [**509**] über die Beziehung zwischen der gemeinen und Volta'schen Elektricität auseinander gesetzt habe (371. 375), so ist es nicht zu viel gesagt, dass diese erforderliche Elektricitätsmenge gleich ist einem sehr kräftigen Blitz. Und doch haben wir sie völlig in unserer Hand, können sie direct entwickeln und nach Belieben anwenden; und wenn sie das Werk der Elektrolysirung vollständig ausgeführt hat, hat sie nur die Elemente eines einzigen Grans Wasser getrennt.

854. Andererseits ist der Zusammenhang zwischen Elektri-

---

*) Ich habe die Länge des angewandten Drahtes nicht angegeben, weil ich durch Versuche finde, wie es sich auch theoretisch erwarten liess, dass sie gleichgültig dabei ist. Dieselbe Elektricitätsmenge, welche, eine gegebene Zeit lang durchgeleitet, ein zolllanges Stück Platindraht von gewisser Dicke rothglühend machen kann, ist auch im Stande, 100 oder 1000 Zoll oder jede Länge desselben Drahtes auf denselben Grad zu erhitzen, vorausgesetzt nur, dass in beiden Fällen die abkühlenden Ursachen an jeder Stelle gleich seien. Ich habe dieses durch das Volta-Elektrometer erwiesen. Ich habe auch gefunden, dass, es mochten ein Zoll oder acht Zoll Platindraht in einer constanten dunkeln Rothglühhitze erhalten werden, dennoch in beiden Fällen gleiche Mengen Wassers zersetzt wurden. Wenn ein $^1/_2$ Zoll langes Drahtstück angewandt wurde, kam es bloss in der Mitte zum Glühen. Ein dünner Draht kann selbst als ein zwar roher, aber leichter Regulator des elektrischen Stromes benutzt werden; denn wenn man ihn mit in die Kette bringt und man die mit ihm verbundenen dickeren Drähte näher zusammen oder weiter aus einander schiebt, so dass das Drahtstück in der Kette nahe in derselben Temperatur erhalten wird, so ist der durchgehende Strom von nahezu gleicher Stärke.

**) Literary Gazette, 1. u. 8. März 1833. — Philosoph. Magaz. Vol. III (1833) p. 204. L'Institut. 1833, p. 261.

citätsleitung und Wasserzersetzung so innig, dass die eine nicht ohne die andere stattfinden kann. Wird dem Wasser nur die geringe Veränderung ertheilt, welche zwischen ihm im starren und flüssigen Zustande besteht, so ist die Leitung vernichtet und damit auch die Zersetzung. Man mag die Leitung als von der Zersetzung abhängig betrachten oder nicht (413. 703), so ist doch die Beziehung zwischen den beiden Functionen gleich innig und unzertrennlich.

855. Erwägt man diese innige und doppelte Beziehung, nämlich, dass ohne Zersetzung keine Durchleitung der Elektricität stattfindet und dass für eine gegebene bestimmte Menge durchgegangener Elektricität eine ebenso bestimmte und feste Menge Wassers oder anderer Substanz [**510**] zersetzt wird; erwägt man ferner, dass das Agens Elektricität einfach angewandt wird, um die elektrischen Kräfte, welche in dem seiner Einwirkung unterworfenen Körper vorhanden sind, zu überwältigen, so erscheint es als eine wahrscheinliche und fast natürliche Folgerung, dass die durchgeleitete Elektricitätsmenge das Aequivalent von der der getrennten Theilchen und deshalb ihr gleich sei, d. h. wenn die elektrische Kraft, welche die Elemente von einem Gran Wasser in Verbindung erhält, oder welche ein Gran Sauerstoff und Wasserstoff, die in richtigem Verhältnisse stehen, zu Wasser vereinigt, in den Zustand eines Stromes versetzt werden könnte, so würde dieser genau dem Strome gleich sein, welcher zur Zersetzung jenes Grans Wasser erforderlich wäre.

856. Diese Ansicht von dem Gegenstand giebt eine fast erdrückende Idee von der ausserordentlichen Menge oder dem ausserordentlichen Grade elektrischer Kraft, welche den Körpertheilchen im natürlichen Zustande angehört; allein sie ist nicht im Geringsten unvereinbar mit den Thatsachen, welche zur Stütze dieses Punktes beigebracht werden können. Um dieses zu erläutern, muss ich einige Worte über die Volta'sche Säule sagen*).

857. Da ich beabsichtige, die in der gegenwärtigen und

*) Unter Volta'scher Säule verstehe ich solchen Apparat oder solche Anordnung von Metallen, als man seither mit diesem Namen belegt hat, und wobei Wasser, Salzlösung, Säuren oder andere wässerige Lösungen oder zersetzbare Substanzen (476) zwischen den Platten befindlich sind. Andere Arten elektrischer Apparate mögen künftig erfunden werden, und ich hoffe einen zu construiren, der nicht zur Klasse der von Volta erfundenen gehört.

den früheren Reihen dieser Untersuchungen mitgetheilten Resultate späterhin zu einer näheren Ausmittelung der Quelle der Elektricität des Volta'schen Instrumentes anzuwenden, so habe ich mich jeder entschiedenen Meinung über diesen Gegenstand enthalten; und ohne leugnen zu wollen, dass der metallische Contact oder der Contact [**511**] verschiedenartiger zwar leitender, aber nicht metallischer Substanzen etwas mit der Entstehung des Stromes zu schaffen hätte, bin ich doch vollkommen der Meinung *Davy*'s, dass dieser Strom wenigstens durch chemische Action unterhalten werde und dass das, was den Strom constituirt, fast ganz aus dieser Action entspringt.

858. Diejenigen Körper, welche, zwischen die Metallplatten einer Volta'schen Säule gebracht, diese wirksam machen, sind sämmtlich Elektrolyte (476). Ich kann nicht umhin, Jeden, der sich mit diesem Gegenstand beschäftigt, dringend darauf aufmerksam zu machen, dass in jenen (für die Säule so wesentlichen) Körpern Zersetzung und Durchleitung des Stromes so innig zusammenhängen, dass die eine nicht ohne die andere eintreten kann. Dieses habe ich beim Wasser und in vielen anderen Fällen zum Ueberfluss gezeigt (402. 476). Wenn also die Enden eines Trogapparates mit einem zersetzbaren Körper, wie Wasser, verbunden sind, haben wir durch diesen Apparat einen continuirlichen Strom, und während er in diesem Zustande ist, kann man den Theil, wo die Säure die Platten angreift, und den, wo der Strom auf das Wasser einwirkt, als wechselseitige Dinge betrachten. In beiden Theilen haben wir die zwei in Körpern, wie diese, unzertrennlichen Erscheinungen, nämlich den Durchgang des Stromes und die Zersetzung. Und dieses gilt sowohl für die Zellen in der Batterie als für die Wasserzelle; denn bis jetzt ist noch keine Volta'sche Batterie erbaut worden, in welcher die chemische Action auf den Process einer Verbindung beschränkt gewesen wäre; immer ist eine Zersetzung eingeschlossen, und sie ist, glaube ich, ein wesentlicher chemischer Theil.

859. Der Unterschied zwischen den beiden Theilen der geschlossenen Batterie, nämlich zwischen der Zersetzungs- oder Experimentirzelle und den erregenden Zellen, ist einfach dieser. In der ersteren treiben wir [**512**] den Strom durch, allein er ist, wie es scheint, nothwendig mit einer Zersetzung begleitet; in den letzteren veranlassen wir Zersetzungen durch gewöhnliche chemische Actionen (welche ihrerseits jedoch elektrisch sind), und in Folge dessen haben wir einen elektrischen Strom.

Und da in der ersten die vom Strom abhängende Zersetzung bestimmt ist, so ist in den letzteren der mit der Zersetzung vergesellschaftete Strom auch bestimmt (862 etc.).

860. Wenden wir dieses an zur Stütze dessen, was ich hinsichtlich der ungeheuren elektrischen Kraft eines jeden Theilchens oder Atoms der Materie vermuthet habe (856). In einer früheren Reihe dieser Untersuchungen, bei der Maassbeziehung zwischen gemeiner und Volta'scher Elektricität, habe ich gezeigt, dass zwei Drähte, einer von Platin und der andere von Zink, jeder $^1/_{18}$ Zoll dick und $^5/_{16}$ Zoll von einander entfernt, eingetaucht bis zu einer Tiefe von $^5/_8$ Zoll in eine Säure, bestehend aus einem Tropfen Vitriolöl und vier Unzen destillirten Wassers von etwa 60° F., und verbunden an ihren anderen Enden durch einen Kupferdraht von 18 Fuss Länge und $^1/_{18}$ Zoll Dicke, in etwas mehr als drei Secunden Zeit ebenso viel Elektricität liefern als eine Leidener Batterie, die durch dreissig Umdrehungen einer sehr grossen und kräftigen Scheiben-Maschine geladen worden ist (371). Diese Menge, welche zur Tödtung einer Ratte oder Katze hinreichend gewesen sein würde, wenn sie als Blitz auf einmal durch den Kopf derselben gegangen wäre, wurde durch die gegenseitige Action eines so kleinen Stückes Zinkdraht und des umgebenden Wassers entwickelt, dass der Gewichtsverlust, den beide erlitten, mit unseren empfindlichsten Instrumenten unwägbar sein würde. Namentlich musste die Menge des Wassers, welches durch jenen Strom zersetzt worden war, unmerklich sein, denn während jener drei Secunden erschien auf dem Platin kein Wasserstoff.

861. Welch' ungeheure Menge von Elektricität ist [**513**] demnach zur Zersetzung eines einzigen Grans Wasser erforderlich! Bereits haben wir gesehen, dass sie so gross sein muss, um einen $^1/_{104}$ Zoll dicken Platindraht in 3,75 Minuten langer Berührung mit der Luft rothglühend zu erhalten (853), und diese Menge ist fast unendlich grösser als die, welche mit dem eben erwähnten kleinen Volta'schen Normalapparat entwickelt werden konnte (860. 371). Ich habe mich bemüht, durch den Gewichtsverlust eines solchen Drahtes in einer gegebenen Zeit und in einer solchen Säure einen Vergleich anzustellen, gemäss eines sogleich zu beschreibenden Satzes und Versuchs (862); allein das Verhältniss ist so gross, dass ich mich fast scheue, es anzugeben. Es würde sich nämlich daraus ergeben, dass 800 000 solcher Entladungen der eben

erwähnten Leidener Batterie nöthig wären, um die zur Zersetzung eines einzigen Grans Wasser erforderliche Elektricität zu liefern, oder, wenn ich nicht irre, diejenige Elektricitätsmenge, welche mit den Elementen eines Grans Wasser im natürlichen Zustande verknüpft ist und dieselben mit ihrer gegenseitigen chemischen Verwandtschaft versieht.

862. Zum ferneren Erweise dieses hohen elektrischen Zustandes der Körpertheilchen und der Gleichheit der Elektricitätsmengen, welche ihnen eigen ist und welche zu ihrer Zersetzung erfordert wird, will ich einen sehr einfachen Versuch beschreiben, der ungemein niedlich ist, wenn man ihn in Bezug auf die Entwicklung eines Stromes und dessen zersetzende Kräfte betrachtet.

863. Eine verdünnte Schwefelsäure, gemacht aus etwa einem Maasstheil Vitriolöl und 30 Maasstheilen Wasser, wirkt kräftig auf ein Stück Zinkblech in seinem gewöhnlichen und einfachen Zustand; allein, wie Hr. *Sturgeon* [**514**] gezeigt hat*), gar nicht oder kaum, wenn die Oberfläche des Metalls zuvor amalgamirt worden ist; und dennoch wirkt das amalgamirte Zink als Elektromotor sehr kräftig mit Platin, indem an letzterem Metall Wasserstoff entwickelt und das Zink oxydirt und gelöst wird. Die Amalgamation lässt sich am besten bewerkstelligen, wenn man einige Tropfen Quecksilber auf die Zinkfläche spritzt, die letztere mit verdünnter Säure benetzt und nun mit den Fingern reibt, um so das Quecksilber über die ganze Fläche auszubreiten. Das überflüssige Quecksilber, welches Tropfen auf dem Zink bilden würde, muss abgewischt werden**).

864. Zwei so amalgamirte Zinkplatten wurden getrocknet und genau gewogen. Die eine, welche wir *A* nennen wollen, wog 163,1 Gran, die andere, hier *B* genannt, wog 148,3 Gran. Sie waren ungefähr 5 Zoll lang und 0,4 Zoll breit. Eine irdene pneumatische Wanne wurde mit Schwefelsäure von der eben beschriebenen Stärke angefüllt (863) und eine mit derselben Säure angefüllte Glasflasche darüber

*) Neue Experimental-Untersuchungen u. s. w. 1830, S. 74 etc.

**) Der Versuch kann mit reinem Zink angestellt werden, das, wie die Chemiker wohl wissen, verhältnissmässig weniger von verdünnter Schwefelsäure angegriffen wird als das gewöhnliche Zink, welches hierbei einer Unzahl Volta'scher Actionen unterworfen ist. Siehe *de la Rive* in der Bibliothèque universelle, 1830, p. 391 (*Pogg.* Annal. Bd. XIX S. 221).

umgekehrt*). Ein Platinstreif von beinahe derselben Länge, aber dreimal grösserer Breite als die Zinkstreifen wurde in die Flasche gebracht. Dann wurde auch der Zinkstreif *A* in die Flasche eingeführt und mit dem Platin in Berührung gesetzt; in demselben Moment wurde auch der Zinkstreif *B* in [**515**] die Säure der Wanne gelegt, jedoch ausser Berührung mit einer metallischen Substanz.

865. Sogleich wie sich Zink und Platin berührten, trat in der Flasche eine starke Wirkung ein. Wasserstoff stieg vom Platin auf und sammelte sich in der Flasche; allein von keiner der Zinkplatten stieg Wasserstoff auf. In etwa zehn bis zwölf Minuten, nachdem sich eine hinreichende Menge Wasserstoff gesammelt hatte, wurde der Versuch abgebrochen. Im Verlauf desselben erschienen ein paar Blasen auf dem Streifen *B*, aber keine auf dem Streifen *A*. Die Streifen wurden in destillirtem Wasser gewaschen, getrocknet und abermals gewogen. Der Streif *B* wog 148,3 Gran wie zuvor, hatte also nichts durch die directe chemische Action der Säure verloren. Der Streifen *B* wog 154,65 Gran; es waren mithin 8,45 Gran von ihm während des Versuchs oxydirt und gelöst worden.

866. Das Wasserstoffgas wurde nun über einen Wassertrog gebracht und gemessen; es betrug 12,5 Kubikzoll bei 52° F. und 29,2 Zoll Barometerstand. Auf vollkommene Trockenheit, mittlere Temperatur und mittleren Druck reducirt, betrug es 12,15453 Kubikzoll, wozu noch halb so viel an Sauerstoff kommt, welcher zu der Anode, d. h. zu dem Zink gegangen sein musste. Es waren also 18,232 Kubikzoll Sauerstoff und Wasserstoff aus dem durch den elektrischen Strom zersetzten Wasser entwickelt worden. Nach der früher (791) angenommenen Schätzung des Gewichts der gemengten Gase ist dieses Volum gleich 2,3535544 Gran und dieses daher die Gewichtsmenge des zersetzten Wassers. Diese Menge verhält sich zu 8,45, der Menge des oxydirten Zinks, wie 9 zu 32,31. Nimmt man nun 9 zur Aequivalentzahl des Wassers, so ist 32,5 die Aequivalentzahl des Zinks**); eine hinreichend nahe Ueber-

---

*) Die Säure war eine Nacht lang mit einem Stückchen unamalgamirten Zinks stehen gelassen, damit die Luft entwiche, welche sich etwa hätte entwickeln können.

**) Der Versuch wurde mehrmals mit demselben Erfolg wiederholt.

einstimmung, um zu zeigen, was in der That nicht anders sein konnte, dass für ein Aequivalent [**516**] oxydirten Zinks ein Aequivalent Wasser zersetzt worden sein musste.

867. Betrachten wir aber, wie das Wasser zersetzt wird. Es wird elektrolysirt, d. h. voltaisch zersetzt, und nicht (wie es scheint) in der gewöhnlichen Weise chemischer Zersetzungen; denn der Sauerstoff erscheint an der Anode und der Wasserstoff an der Kathode des zersetzt werdenden Körpers, und diese standen in vielen Theilen des Versuchs über einen Zoll aus einander. Ferner war die gewöhnliche chemische Verwandtschaft unter den Umständen des Versuchs nicht stark genug, das Wasser zu zersetzen, wie es zur Genüge die Wirkungslosigkeit auf die Platte *B* erwies. Der Volta'sche Strom war also wesentlich. Um jede Idee zu entfernen, als wäre die chemische Verwandtschaft allein hinreichend zur Zersetzung des Wassers gewesen und als möchte unter den obigen Umständen ein schwächerer Elektricitätsstrom den Wasserstoff zum Hingange zur Kathode veranlasst haben, brauche ich mich nur auf die Resultate zu berufen, welche ich (807. 813) gegeben habe, um zu zeigen, dass die chemische Action an den Elektroden nicht den geringsten Einfluss auf die zwischen ihnen zersetzt werdenden Mengen von Wasser und anderen Substanzen ausüben, sondern dass diese gänzlich von der Menge der durchgegangenen Elektricität abhängen.

868. Was ergiebt sich nun aus dem ganzen Versuch als eine nothwendige Folgerung? Wohl dieses: dass die chemische Action auf 32,31 Theile oder ein Aequivalent Zink in dieser einfachen Volta'schen Kette im Stande war, eine solche Menge Elektricität in Gestalt eines Stromes zu entwickeln, die beim Durchgang durch Wasser 9 Th. oder ein Aequivalent von dieser Substanz zersetzen konnte. Erinnert man sich der bestimmten Elektricitäts-Relationen, wie sie in den früheren Theilen dieses Aufsatzes entwickelt worden sind, so zeigen die Resultate, dass die Elektricitätsmenge, welche, wenn sie im natürlichen [**517**] Zustande mit den Körpertheilchen verknüpft ist, diesen ihre Verbindungskraft verleiht, fähig ist, in einen Strom versetzt, diese Theilchen aus ihrem Verbindungszustand herauszureissen, oder mit anderen Worten, dass die Elektricität, welche eine gewisse Menge von Substanz zersetzt, und die, welche bei der Zersetzung derselben Menge entwickelt wird, gleich sind.

869. Die Harmonie, welche diese Theorie von der bestimmten Entwicklung und der entsprechenden bestimmten Wirkung der Elektricität einführt in die verwandten Theorien von bestimmten Proportionen und von der elektro-chemischen Affinität, ist sehr gross. Ihr gemäss sind die äquivalenten Gewichte der Körper einfach diejenigen Mengen von ihnen, welche gleiche Elektricitätsmengen enthalten oder gleiche elektrische Kräfte besitzen. Es ist die Elektricität, welche die Aequivalentzahl bedingt, weil sie die Verbindungskraft bedingt. Oder wenn wir die Atomentheorie annehmen, sind es die in ihrer gewöhnlichen chemischen Action zu einander äquivalenten Atome der Körper, welche im natürlichen Zustande mit gleichen Mengen von Elektricität verknüpft sind. Aber ich muss bekennen, ich bin vorsichtig (jealous) mit dem Ausdruck Atom; denn wiewohl es sehr leicht ist, von Atomen zu reden, ist es doch sehr schwierig, sich eine klare Idee von deren Natur zu machen, besonders wenn zusammengesetzte Körper in Betracht kommen.

870. Ich kann nicht umhin, hier an die schöne Idee zu erinnern, welche, glaube ich, *Berzelius* (703) in der Entwicklung seiner Ansichten über die elektro-chemische Theorie der Affinität ausgesprochen hat, dass nämlich Wärme und Licht, die bei kräftigen Verbindungen entwickelt werden, die Folge der in dem Momente der Verbindung stattfindenden elektrischen Entladung sind. Diese Idee stimmt vollkommen überein mit der von mir gefassten Ansicht über die mit den Körpertheilchen verknüpfte Elektricitätsmenge.

[**518**] 871. Bei dieser Darstellung des Gesetzes von der bestimmten Wirkung der Elektricität und deren entsprechenden Proportion in den Körpertheilchen behaupte ich nicht, schon jeden Fall von chemischer oder elektro-chemischer Action unter die Herrschaft desselben gebracht zu haben. Es giebt, besonders in Bezug auf die zusammengesetzten Theilchen der Materie und die resultirenden elektrischen Kräfte, welche diese besitzen müssen, viele Betrachtungen theoretischer Natur, welche erst mit der Zeit ihre Entwicklung finden können; und ebenso giebt es viele experimentelle Fälle, wie z. B. die durch schwache Verwandtschaften gebildeten Verbindungen, die gleichzeitige Zersetzung von Wasser und Salzen u. s. w., welche noch einer näheren Untersuchung bedürfen. Was indess auch die Resultate hinsichtlich dieser und vieler anderer Punkte sein mögen, so glaube ich doch nicht, dass die von mir aufgestellten

Thatsachen oder die aus ihnen hergeleiteten allgemeinen Gesetze dadurch irgend eine bedeutende Aenderung erleiden werden; und sie besitzen, ungeachtet Vieles unvollkommen und ungethan blieb, Wichtigkeit genug, um ihre Bekanntmachung zu rechtfertigen. In der That ist es ein grosser Vorzug unserer Wissenschaft, der Chemie, dass Fortschritte in derselben, seien sie gross oder klein, statt den Gegenstand der Untersuchung zu erschöpfen, vielmehr Thore öffnen zu neuen und umfassenderen Kenntnissen, die Denen, welche die leichte Mühe einer Experimental-Untersuchung nicht scheuen, Freude und Nutzen in Fülle gewähren.

872. Die Bestimmtheit der Elektricitätsentwicklung (868) verbunden mit der Bestimmtheit ihrer Wirkung beweist, meiner Meinung nach, dass der elektrische Strom durch chemische Zersetzung oder vielmehr durch chemische Action und nicht bloss durch den Contact unterhalten wird. Allein hier, wie schon früher (857), enthalte ich mich einer Meinung über die eigentliche Wirkung des Contacts, [**519**] indem ich es mir noch nicht habe klar machen können, ob er eine erregende Ursache des Stromes ist oder bloss nothwendig erfordert wird, um die Leitung der anderswie erzeugten Elektricität von Metall zu Metall zu gestatten.

873. Angenommen indess, dass chemische Action die Quelle der Elektricität sei: welch ein unendlich kleiner Bruchtheil von der in Thätigkeit befindlichen ist es, den wir in unseren Volta'schen Batterien erhalten und benutzen! Ein Zink- und ein Platindraht, $^1/_{18}$ Zoll dick und etwa $^1/_2$ Zoll lang, eingetaucht in eine so verdünnte Schwefelsäure, dass sie nicht merklich sauer schmeckt oder kaum auf unsere empfindlichsten Probepapiere wirkt, entwickelt in $^1/_{20}$ Minute (860) mehr Elektricität, als irgend Jemand auf einmal freiwillig durch seinen Körper gehen lassen möchte. Die chemische Action eines Grans Wasser auf vier Gran Zink entwickelt ebenso viel Elektricität als ein mächtiges Donnerwetter! (868. 861). Auch ist es nicht bloss wahr, dass diese Elektricitätsmenge in Thätigkeit sei: sie kann so geleitet werden, dass sie ihre volle äquivalente Wirkung (duty) thut (867 etc.). Ist nicht daher mit vielem Grunde zu hoffen und zu glauben, dass wir durch eine genauere Experimental-Untersuchung der Principien, welche die Entwicklung und Wirkung dieses subtilen Agens regieren, in den Stand gesetzt werden, die Kraft unserer Batterien so zu erhöhen oder neue Instrumente der Art zu

erfinden, dass sie mehr als tausendmal stärker sind als die uns gegenwärtig zu Gebote stehen?

874. Hier muss ich die Betrachtung der bestimmten festen chemischen Action der Elektricität für eine Weile verlassen. Doch bevor ich diese Reihe von Experimental-Untersuchungen schliesse, möchte ich noch in Erinnerung bringen, dass ich in einer früheren Reihe gezeigt habe, dass der elektrische Strom auch in seiner magnetischen Action bestimmt (fest) ist (366. 367. 376. 377); und wiewohl dieses Resultat nicht weiter verfolgt wurde, so [**520**] zweifle ich doch nicht, dass der Erfolg, welcher die Bemühung um die chemischen Wirkungen begleitete, nicht grösser gewesen ist als der, den eine Untersuchung der magnetischen Erscheinungen haben würde.

Royal Institution, 31. December 1833.

---

[1] Achte Reihe.

(Philosoph. Transact. f. 1834. — Pogg. Ann. Band XXXV.)

XIV. Ueber die Elektricität der Volta'schen Säule, ihre Abkunft, Menge, Stärke und ihre allgemeinen Kennzeichen.

1. Ueber die einfache Volta'sche Kette.

875. Die grosse Frage über den Ursprung der Elektricität in der Volta'schen Säule hat so viele ausgezeichnete Physiker beschäftigt, dass ein Unbefangener, welcher zwar diese Aufgabe nicht studirt hätte, aber doch die Talente dieser Männer zu würdigen verstände, glauben könnte, die Wahrheit wäre hier einigermaassen aufgedeckt. Wenn aber derselbe in diesem Glauben eine Vergleichung der Resultate und Schlüsse unternähme, würde er bald auf solche Widersprüche gerathen, auf solches Gleichgewicht der Meinung, solche Variation und Combination der Theorie, dass er völlig in Zweifel bleiben müsste, was er für die wahre Auslegung der Natur zu halten habe. Er würde genöthigt sein, die Versuche zu wiederholen und dann statt des Urtheils Anderer sein eigenes zu gebrauchen.

876. Diese Sachlage mag mich in den Augen Derer, die bereits über diesen Gegenstand nachgedacht haben, entschuldigen, dass ich auf eine Untersuchung desselben [2] eingegangen bin. Meine Ansichten über die feste Wirkung der Elektricität auf die in Zersetzung begriffenen Körper (783) und über die Einerleiheit der dabei angewandten Kraft mit der zu überwältigenden (855), gegründet nicht auf eine blosse Meinung oder oberflächliche Kenntniss, sondern auf ganz neue, meiner Einsicht nach genaue und entscheidende Thatsachen, setzen mich, glaube ich, in den Stand, die Aufgabe unter Vortheilen zu untersuchen, die keiner meiner Vorgänger besass und die mir Ersatz für deren höheren Scharfsinn leisten. Betrachtungen dieser Art haben mich veranlasst, zu glauben, ich möchte zur Entscheidung der Frage Einiges beitragen können und im Stande sein, an dem grossen Werke der Entfernung zweifelhafter Kenntnisse mitzuwirken. Solche Kenntnisse bilden das frühe Dämmerungslicht in jeder fort-

schreitenden Wissenschaft und sind wesentlich für deren Entwicklung; allein der, welcher sich bemüht, das Trügerische in derselben zu zerstreuen und das Wahre deutlicher an's Licht zu ziehen, ist ebenso nützlich an seinem Platz und ebenso nothwendig in dem Fortgang der Wissenschaft als der, welcher zuerst in die intellectuelle Finsterniss einbricht und zuvor unbekannte Bahnen zur Erkenntniss aufschliesst.

877. Die Einerleiheit der Kraft, welche den Volta'schen Strom oder das elektrische Agens ausmacht, mit derjenigen, welche die Elemente elektrolytisch zusammenhält (855), oder in anderen Worten mit der chemischen Verwandtschaft, schien darauf hinzudeuten, dass die Elektricität der Säure nichts anderes sei als eine Aeusserungs-, Erscheinungs- oder Daseinsweise der wahren chemischen Action oder vielmehr ihrer Ursache; und ich habe demgemäss bereits gesagt, dass ich mit Denen übereinstimme, welche glauben, dass die Elektricität von chemischen Kräften hergegeben werde (857).

878. Allein die grosse Frage, ob sie ursprünglich von dem Metallcontact oder der chemischen Action herrühre, [**3**] d. h. ob jener oder diese den Strom erzeuge und bedinge, war mir noch zweifelhaft; und der schöne und einfache Versuch mit Platin und amalgamirtem Zink, welchen ich nebst den Resultaten umständlich beschrieben habe (863 u. ff.), entscheidet diesen Punkt nicht; denn in jenem Versuch findet die chemische Action nicht ohne Berührung der Metalle statt und der Metallcontact ist unwirksam ohne die chemische Action. Mithin kann jener wie diese als die bedingende Ursache des Stromes angesehen werden.

879. Ich hielt es für nothwendig, diese Frage durch die möglichst einfachsten Formen des Apparats und des Versuchs zu entscheiden, damit kein Trugschluss sich unversehens einschleiche. Die bekannte Schwierigkeit, Zersetzungen durch ein einfaches Plattenpaar hervorzubringen, es sei denn in der diese Platten zur Thätigkeit anregenden Flüssigkeit selbst (863), schien mir bei dergleichen Versuchen ein unübersteigliches Hinderniss in den Weg zu legen; allein ich erinnerte mich der leichten Zersetzbarkeit einer Jodkaliumlösung (316), und da ich keinen theoretischen Grund einsah, warum, wenn Metallcontact unwesentlich sei, nicht ohne denselben eine elektrochemische Zersetzung erhalten werden sollte, ging ich an einen solchen Versuch, und zwar mit Erfolg.

880. Eine Zinkplatte, etwa 8 Zoll lang und 0,5 Zoll breit,

wurde gereinigt und in der Mitte rechtwinklig gebogen (Fig. 18, *a*). Eine Platinplatte, etwa 3 Zoll lang und 0,5 Zoll breit, wurde an einem Platindraht befestigt und letzterer wie *b* in der Figur gebogen. Beide Metalle wurden wie in der Zeichnung zusammengestellt, allein noch ausserhalb des Gefässes *c* und seines Inhalts, welcher aus verdünnter, mit etwas Salpetersäure gemengter Schwefelsäure bestand. Bei *x* wurde ein zusammengeschlagenes und mit Jodkaliumlösung befeuchtetes Stück Fliesspapier auf das Zink gelegt und das Ende des Platins darauf gedrückt. Wenn alsdann die Platten in die Säure [4] des Gefässes *c* getaucht wurden, trat bei *x* sogleich eine Wirkung ein; das Jodid wurde zersetzt und das Jod erschien an der Anode (663), d. h. an dem Ende des Platindrahtes.

881. So lange die Enden der Platten in der Säure blieben, beharrten der elektrische Strom und die Zersetzung bei *x*. Bei Fortrückung des Drahtendes von Stelle zu Stelle auf dem Papier war die Wirkung offenbar sehr kräftig, und als ich ein Stück Curcumäpapier zwischen das weisse Papier und das Zink legte (beide Papiere mit Jodkaliumlösung befeuchtet), wurde Alkali an der Kathode (663), d. h. am Zink entwickelt, im Verhältniss zur Jodentwicklung an der Anode. Mithin war die Zersetzung vollkommen polar und entschieden abhängig von einem elektrischen Strom, der vom Zink durch die Säure zum Platin im Gefässe *c* und vom Platin zurück durch die Lösung zum Zink am Papiere *x* ging.

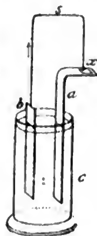


Fig. 18.

882. Dass die Zersetzung bei *x* eine wahre elektrolytische Action war, herrührend von einem durch die Umstände in dem Gefässe *c* erzeugten Strom und nicht von einer blossen directen chemischen Action des Zinks und Platins auf das Jodid, und keineswegs von einem etwa durch Wirkung der Jodidlösung auf die Metalle bei *x* hervorgerufenen Strom, zeigte sich zunächst durch Herausziehen der Platten aus der Säure in dem Gefässe *c*, wobei alle Zersetzung bei *x* aufhörte, und dann, indem man die Metalle entweder in oder ausser der Säure in Berührung setzte, wobei zwar eine Zersetzung des Jodids bei *x* eintrat, aber in umgekehrter Ordnung; denn nun erschien das Alkali am Ende des Platindrahts und das Jod am Zink, der Strom ging also gegen vorhin in umgekehrter Richtung und ward erzeugt durch

den Unterschied der Wirkung der im Papier enthaltenen Lösung auf die beiden Metalle. Daher verband sich alsdann das Jod mit dem Zink.

[5] 883. Bei Anstellung dieses Versuchs mit Zinkplatten, die auf ihrer ganzen Oberfläche amalgamirt waren (863), wurden die Resultate mit gleicher Leichtigkeit und in gleichem Sinne erhalten, selbst wenn das Gefäss *c* (Fig. 18) nur verdünnte Schwefelsäure enthielt. Was für ein Ende des Zinks auch in die Säure getaucht war, es blieben doch die Wirkungen sich gleich, so dass, wenn man auch annehmen wollte, das Quecksilber hätte hierbei den Metallcontact abgegeben, doch die Umkehrung des amalgamirten Stückes diesen Einwurf vernichtet haben würde. Der Gebrauch von unamalgamirtem Zink (880) entfernt übrigens jede Möglichkeit eines Zweifels.

884. Als in Verfolgung anderer Ansichten (930) das Gefäss *c* statt der Säure mit einer Lösung von Aetzkali gefüllt wurde, ergaben sich die nämlichen Resultate. Ungehindert trat die Zersetzung des Jodids ein, wiewohl kein Metallcontact von ungleichen Metallen stattfand und der elektrische Strom gleiche Richtung hatte wie bei Anwendung von Säure.

885. Selbst eine Kochsalzlösung im Glase *c* brachte alle diese Wirkungen hervor.

886. Ein Galvanometer mit Platindrähten, eingeschaltet in die Bahn des Stromes zwischen der Platinplatte und dem Zersetzungsort *x*, zeigte durch seine Ablenkung Ströme von gleicher Richtung an, wie sie durch die chemische Action nachgewiesen waren.

887. Betrachten wir diese Resultate im Allgemeinen, so führen sie zu sehr wichtigen Folgerungen. Zunächst beweisen sie auf's Entschiedenste, dass Metallcontact nicht nothwendig ist zur Erzeugung eines Volta'schen Stromes, und dann zeigen sie eine höchst ungewöhnliche Beziehung zwischen den chemischen Verwandtschaften der Flüssigkeit, die den Strom erregt, und derjenigen, welche durch diesen Strom zersetzt wird.

888. Um die Betrachtung zu vereinfachen, wollen wir zum Versuch mit amalgamirtem Zink zurückkehren. [6] Das so zubereitete Metall zeigt keine Wirkung, ehe der Strom durchgeht; es führt zugleich keine neue Wirkung herbei, sondern entfernt bloss einen Einfluss, welcher entweder für

die Erzeugung oder für die Wirkung des elektrischen Stromes fremdartig ist, und welcher, wenn er zugegen ist, bloss die Resultate verwirrt.

889. Man bringe eine amalgamirte Platinplatte P parallel über eine Zinkplatte Z (Fig. 19) und zwischen dieselben, an einem Ende, einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure y. Es wird nun an dieser Stelle keine merkliche chemische Wirkung eintreten, bevor die Platten irgendwo, wie bei PZ, durch einen Elektricität leitenden Körper verbunden werden. Ist dieser Körper ein Metall oder Kohle von gewisser Beschaffenheit, so geht der Strom über, und da er durch die Flüssigkeit bei y circulirt, erfolgt daselbst Zersetzung.



Fig. 19.

890. Entfernt man nun die Säure bei y und bringt einen Tropfen Jodkaliumlösung nach x (Fig. 20), so hat man dieselbe Reihe von Erscheinungen, ausgenommen, dass, wenn bei PZ der Metallcontact vollzogen wird, der Elektricitätsstrom gegen früher eine umgekehrte Richtung hat, wie es durch die Pfeile angedeutet ist, welche die Richtung des Stromes bezeichnen (667).



Fig. 20.

891. Nun sind **beide** Lösungen Leiter, allein die Leitung in ihnen ist wesentlich mit einer Zersetzung in constanter Ordnung verknüpft (858), und deshalb **ergiebt sich** aus dem Auftreten der Elemente an gewissen Orten, in welch einer Richtung der Strom bei Anwendung dieser Lösungen gegangen ist. Ueberdies finden wir, dass, wenn sie an den entgegengesetzten Enden der Platten angewandt werden, wie in den beiden letzten Versuchen (889. 890) und der Metallcontact an den anderen Enden vollzogen wird, die Ströme entgegengesetzte Richtungen haben. Wir haben es also offenbar in unserer Macht, die gleichzeitige Wirkung zweier Flüssigkeiten an den entgegengesetzten Enden der Platten einander [7] gegenüber zu stellen und die eine Flüssigkeit als Leiter für die Entladung des Elektricitätsstromes zu gebrauchen, welchen die andere zu erzeugen trachtet; und in der That brauchen wir sie nur für den Metallcontact zu substituiren und beide Versuche zu einem zu combiniren (Fig. 21). Unter diesen Umständen findet ein Entgegenwirken der Kräfte statt. Die Flüssigkeit, welche



Fig. 21.

die stärkere chemische Verwandtschaft für das Zink in Thätigkeit setzt (d. h. die verdünnte Säure), überwältigt die Kraft der anderen und bedingt die Bildung und Richtung des elektrischen Stromes; sie macht nicht nur den Strom durch die schwächere Flüssigkeit gehen, sondern kehrt wirklich die Tendenz um, welche die Elemente der letzteren, falls ihnen nicht so entgegengewirkt würde, zu dem Zink und Platin besitzen, und zwingt sie zu einer entgegengesetzten Richtung, als sie geneigt sind einzurücken, damit ihr eigener Strom (der der stärkeren Flüssigkeit) freien Lauf gewinne. Entfernt man die vorwaltende Action bei *y*, indem man daselbst den Metallcontact herstellt, so erlangt die Flüssigkeit bei *x* wiederum ihre Kraft; oder bringt man die Metalle bei *y* nicht zum Contact, sondern schwächt nur die Verwandtschaften der Lösung daselbst, während man zugleich die bei *x* verstärkt, so gewinnen die letzteren das Uebergewicht und die Zersetzungen gehen in umgekehrter Ordnung vor sich.

892. Ehe ich aus dieser gegenseitigen Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaften zweier getrennten Portionen wirkender Flüssigkeiten (916) eine Schlussfolgerung ziehe, will ich noch umständlicher die verschiedenen Umstände untersuchen, unter welchen die Reaction des zersetzten Körpers auf die Action des den Volta'schen Strom erzeugenden Körpers, auch in dem Acte der Zersetzung, sichtbar gemacht wird.

893. Der Nutzen des Metallcontacts bei einfachen Plattenpaaren und die Ursache seines grossen Vorzugs [8] vor jeder anderen Art von Contact wird nun sehr einleuchtend. Wenn eine amalgamirte Zinkplatte in verdünnte Schwefelsäure getaucht wird, ist die chemische Verwandtschaft zwischen dem Metall und der Flüssigkeit nicht stark genug, um auf den Berührungsflächen eine merkliche Wirkung hervorzurufen und durch die Oxydation des Metalls eine Wasserzersetzung zu veranlassen; allein sie ist kräftig genug, um einen Elektricitätszustand (oder die die chemische Verwandtschaft bedingende Kraft) zu erregen, welcher einen Strom erzeugen würde, falls der Weg für diesen gebahnt wäre (916. 956), und dieser Strom würde unter Umständen die für die Wasserzersetzung nöthigen Bedingungen vervollständigen.

894. Das Platin, welches zugleich das Zink und die zu zersetzende Flüssigkeit berührt, öffnet durch seine Gegenwart nun der Elektricität die erforderliche Bahn. Seine directe

Communication mit dem Zink ist bei weitem wirksamer als mit demselben Metall irgend eine andere, die, wie in dem schon beschriebenen Versuche (891), mittelst zersetzbarer leitender Körper, oder in anderen Worten, mittelst Elektrolyte vollzogen wäre, weil die chemischen Affinitäten zwischen solchen Elektrolyten und dem Zink eine umgekehrte Wirkung hervorrufen, die der der verdünnten Schwefelsäure widerstreben würde; wenn nun auch diese Action nur schwach ist, muss doch die Verwandtschaft ihrer (der Elektrolyte) Bestandtheile zu einander überwältigt werden, denn sie (die Elektrolyte) können nicht leiten, ohne zugleich zersetzt zu werden; diese Zersetzung wirkt erfahrungsgemäss auf die Kräfte zurück, welche in der Säure den Strom zu erregen trachten (904. 910 u. s. w.), und in vielen Fällen heben sie dieselben ganz auf. Wo directer Contact zwischen Zink und Platin stattfindet, werden diese Hemmkräfte nicht in Thätigkeit gesetzt, und deshalb wird dann die Erzeugung und Circulation des elektrischen Stromes, sowie die begleitende Zersetzungswirkung ungemein begünstigt.

[**9**] 895. Es ist jedoch klar, dass man eine dieser entgegengesetzten Wirkungen fortlassen und dennoch einen Elektrolyt zur Schliessung der Kette zwischen dem getrennt in verdünnte Säure getauchten Zink und Platin anwenden kann. Denn wenn man in Fig. 18 das Platin mit der Zinkplatte *a* bei *x* in unmittelbarer Berührung erhält und das Platin irgendwo, wie bei *s*, durch eine Jodidlösung unterbricht, so übt diese Lösung, weil sie auf beiden Seiten mit Platin in Berührung steht, keine chemische Verwandtschaft auf dieses Metall oder mindestens auf beiden Seiten eine gleiche aus. Ihr Vermögen, einen Strom von umgekehrter Richtung, wie der durch die Wirkung der Säure im Gefässe *c* bedingte, hervorzurufen, ist also aufgehoben, und es bleibt nur ihr Widerstand gegen die Zersetzung durch die von der verdünnten Schwefelsäure ausgeübten Verwandtschaften zu überwältigen übrig.

896. Dieses sind die Umstände bei einem einfachen Plattenpaar, wenn Metallcontact stattfindet. In solchen Fällen haben die im Gefässe *c* vorwaltenden Verwandtschaften nur ein Paar entgegenwirkender Verwandtschaften zu überwinden; dagegen sind zwei Paare solcher Verwandtschaften zu besiegen, wenn kein Metallcontact zugelassen ist (894).

897. Es ist für schwierig, ja für unmöglich gehalten worden, Körper durch den Strom eines einfachen Plattenpaares

zu zersetzen, selbst wenn dieses so kräftig wirkt, dass es Metallstäbe zum Rothglühen bringt, wie z. B. der *Hare*'sche Calorimotor, wenn man ihm die Einrichtung einer einfachen Volta'schen oder der so wirksamen Wollaston'schen Kette giebt. Diese Schwierigkeit entspringt gänzlich aus dem Antagonismus der den Strom erzeugenden chemischen Verwandtschaft mit der zu überwindenden und hängt durchaus von der relativen Intensität beider ab. Denn wenn die Summe der Kräfte jener ein gewisses Uebergewicht über die Summe der Kräfte dieser besitzt, erlangen die ersteren die Oberherrschaft, [10] bedingen den Strom und überwältigen die letzteren, so dass die Substanz, welche diese letzteren äussert, ihre Bestandtheile, sowohl der Richtung als der Menge nach, in völliger Uebereinstimmung mit dem Laufe derer ausgiebt, die die stärkere Wirkung ausüben.

898. In der Wasserzersetzung hat man im Allgemeinen ein chemisches Prüfmittel für den Durchgang eines elektrischen Stromes gesucht. Allein nun begann ich den Grund des Misslingens einzusehen, sowie auch den einer lange zuvor von mir beim Jodkalium beobachteten Thatsache (315. 316), der nämlich, dass Körper, nach der Beschaffenheit und Intensität ihrer gewöhnlichen chemischen Verwandtschaften, mit ungleicher Leichtigkeit durch einen gegebenen elektrischen Strom zersetzt werden. Dieser Grund schien mir in ihrer Rückwirkung auf die den Strom zu erregen suchenden Verwandtschaften zu liegen, und ich hielt es für wahrscheinlich, dass es viele Substanzen gäbe, die durch den Strom einer einfachen, in verdünnte Schwefelsäure getauchten Zink-Platin-Kette zersetzt werden könnten, wiewohl das Wasser deren Wirkung widersteht. Ich fand bald, dass dieses der Fall sei, und da die Versuche neue und schöne Beweise von der directen Beziehung und Gegenwirkung der den Elektricitätsstrom erzeugenden und der ihm sich widersetzenden chemischen Verwandtschaften darbieten, so werde ich sie in der Kürze beschreiben.

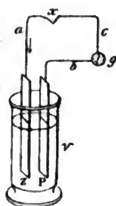


Fig. 22.

899. Der Apparat war wie in Fig. 22 eingerichtet. Das Gefäss *v* enthielt verdünnte Schwefelsäure; *Z* war die Zinkplatte, *P* die Platinplatte; *a*, *b*, *c* waren Platindrähte. Die Zersetzungen geschahen bei *x* und gewöhnlich war bei *g* ein Galvanometer in den Bogen eingeschaltet; es ist hier nur die

Stelle desselben angegeben; der Kreis bei g hat keine Beziehung zur Grösse des Instruments. Bei x waren die Einrichtungen verschieden, je nach der Art der Zersetzung, die daselbst vorgenommen werden sollte. Sollte auf einen flüssigen Tropfen eingewirkt werden, wurden bloss die beiden [**11**] Drahtenden in denselben eingetaucht; sollte eine in den Poren von Papier enthaltene Flüssigkeit zersetzt werden, wurde einer der Drähte verbunden mit einer Platte, auf welcher das Papier lag, während der andere Draht auf dem Papier c ruhte (Fig. 29 S. 144); zuweilen, wie bei Anwendung von Glaubersalz, lagen auf der Platinplatte zwei Stücke Papier, und eines der Enden von a und c ruhte auf jedem Stück c (Fig. 31 S. 147). Die Pfeile deuten die Richtung des elektrischen Stromes an (667).

900. Eine Jodkaliumlösung, die in damit benetztem Papier an die Unterbrechungsstelle bei x (Fig. 22) gebracht worden, wurde leicht zersetzt. Das Jod entwickelte sich an der Anode und das Alkali an der Kathode.

901. Geschmolzenes Zinnchlorür zersetzte sich ebenfalls leicht bei x, gab Zinnchlorid an der Anode (779) und Zinn an der Kathode.

902. Geschmolzenes Chlorsilber entwickelte Chlor an der Anode und glänzendes metallisches Silber an der Kathode, entweder in Häutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit oder in Krystallen darunter.

903. Mit Schwefelsäure gesäuertes Wasser, verdünnte Salzsäure, Glaubersalzlösung, geschmolzener Salpeter, geschmolzenes Chlor- oder Jodblei wurden durch ein bloss durch Schwefelsäure angeregtes einfaches Plattenpaar nicht zersetzt.

904. Diese Versuche beweisen genugsam, dass ein einfaches Plattenpaar Körper elektrolysiren und in ihre Bestandtheile zerlegen kann. Sie zeigen auch in niedlicher Weise die directe Beziehung und Gegenwirkung der chemischen Verwandtschaften an den beiden Wirkungspunkten. In den Fällen, wo die Summe der widerstrebenden Verwandtschaften bei x hinreichend kleiner war als die Summe der thätigen Verwandtschaften bei ♈, fand eine Zersetzung statt; allein in den Fällen, wo die erstere Summe grösser war, widerstand der Körper der Zersetzung und kein Strom ging über (891).

905. Es ist jedoch klar, dass die Summe der thätigen [**12**] Verwandtschaften bei ♈ erhöht werden kann, wenn man andere Flüssigkeiten als verdünnte Schwefelsäure anwendet;

im letzteren Falle ist es, glaube ich, bloss die Verwandtschaft des Zinks zu dem im Wasser bereits mit Wasserstoff verbundenen Sauerstoff, durch deren Aeusserung der Strom erregt wird (919); und wenn die Verwandtschaften so erhöht sind, führen die von mir vorgetragenen Ansichten zu dem Schluss, dass Körper, welche in den vorhergehenden Versuchen widerstanden, zersetzt werden müssen wegen des vergrösserten Unterschiedes zwischen ihren und den so erhöht thätigen Verwandtschaften. Dieses bestätigte sich folgendermaassen.

906. Zu der Flüssigkeit im Gefässe *v* wurde etwas Salpetersäure gesetzt, um eine Mischung zu erhalten, die ich verdünnte Salpeter-Schwefelsäure nennen werde. Bei Wiederholung der Versuche mit dieser Mischung wurden alle zuvor zerlegten Körper wiederum zersetzt, und zwar viel leichter. Allein überdies gaben jetzt viele, die zuvor der Elektrolysirung widerstanden, ihre Elemente aus. So gab Glaubersalzlösung, mit der Lackmus- und Curcumäpapier befeuchtet worden, Säure an der Anode und Alkali an der Kathode; Salzsäure, gefärbt durch Indigo, lieferte Chlor an der Anode und Wasserstoff an der Kathode; Lösung von salpetersaurem Silber gab Silber an der Kathode aus. Ferner zeigten sich geschmolzener Salpeter, geschmolzenes Jodblei, geschmolzenes Chlorblei zersetzbar durch den Strom eines einfachen Plattenpaares, was früher (903) nicht der Fall war.

907. Eine Lösung von essigsaurem Blei wurde anscheinend durch dieses Plattenpaar nicht zersetzt, auch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser schien anfangs nichts auszugeben (973).

908. Die Erhöhung der Intensität des von einer einfachen Volta'schen Kette hervorgebrachten Stromes mit der Verstärkung der chemischen Action ist hier genugsam deutlich. Um sie jedoch in ein noch helleres Licht zu [**13**] setzen und um zu zeigen, dass die Zersetzungswirkung in den letzteren Fällen nicht bloss von der Fähigkeit zur Entwicklung von mehr Elektricität abhänge, wurden Versuche angestellt, bei denen die entwickelte (Elektricitäts-) Menge, ohne Veränderung in der Intensität der erregenden Ursache, vergrössert war. So wurden die Versuche, bei denen verdünnte Schwefelsäure gebraucht war (899), mit Anwendung derselben Säure, aber grosser Platten von Zink und Platin wiederholt; allein die Körper, welche vorhin der Zersetzung widerstanden, thaten es auch jetzt. Nun nahm ich Salpeter-Schwefelsäure und

tauchte in dieselbe blosse Drähte von Platin und Zink; allein ungeachtet dieser letzteren Abänderung wurden nun die Körper zersetzt, welche früher dem durch die verdünnte Schwefelsäure erregten Strom widerstanden. Salzsäure z. B. konnte durch ein einfaches, in verdünnte Schwefelsäure eingetauchtes Plattenpaar nicht zersetzt werden; Verstärkung der Schwefelsäure oder Vergrösserung des Zinks und Platins erhöhten die Wirksamkeit dieses Plattenpaares nicht; allein als ein wenig Salpetersäure zu der verdünnten Schwefelsäure gesetzt ward, erlangte die entwickelte Elektricität die Kraft, Salzsäure zu zersetzen, Chlor an der Anode und Wasserstoff an der Kathode zu entwickeln, selbst wenn die Metalle als blosse Drähte angewandt wurden. Diese Verstärkungsart der Intensität des elektrischen Stromes schliesst die von der Vermehrung der Plattenpaare oder selbst die von der Concentration der Säure abhängige Wirkung aus und ist daher der Beschaffenheit und Stärke der in Thätigkeit gesetzten chemischen Verwandtschaften zuzuschreiben; sie kann, sowohl ihren Principien nach als in praxi, als völlig verschieden von jeder anderen Verstärkungsart angesehen werden.

---

909. Die directe Beziehung, welche so in der einfachen Volta'schen Kette zwischen der Intensität des elektrischen
[14] Stromes und der Intensität der an dem Orte, wo das Dasein und die Richtung des elektrischen Stromes bedingt wird, in Thätigkeit gesetzten chemischen Action experimentell nachgewiesen ist, führt zu dem Schluss, dass man, bei Anwendung geeigneter Körper, wie geschmolzener Chloride, Salze, Lösungen von Säuren etc., welche auf die angewandten Metalle mit verschiedenen Graden von chemischer Kraft einwirken, und auch bei Anwendung von Metallen in Verknüpfung mit Platin oder mit anderen, welche in dem Grade der zwischen ihnen und der erregenden Flüssigkeit oder dem Elektrolyte ausgeübten chemischen Action verschieden sind — in den Stand gesetzt werde, eine Reihe von vergleichungsweise constanten, durch elektrische Ströme von verschiedener Intensität hervorgebrachten Wirkungen zu erhalten und nach diesen eine Skala zu entwerfen, mittelst welcher durch künftige Untersuchungen die relativen Elektricitätsgrade genau festzusetzen seien.

910. Ich habe bereits über die Zersetzung an der Experimentirstelle die Ansicht aufgestellt, sie sei die directe Folge der an einem anderen Orte ausgeübten Kraft, von gleicher Art mit der zu überwältigenden, und sei folglich das Resultat eines Antagonismus von Kräften gleicher Natur (891. 904). Die Kräfte an dem Zersetzungsort haben eine Einwirkung auf die erregenden und bestimmenden Kräfte proportional mit dem, was zur Ueberwältigung ihrer selbst erforderlich ist, und daraus entspringt das sonderbare Resultat eines Widerstandes, durch Zersetzungen, gegen die ursprünglich bedingende Kraft und folglich auch gegen den Strom. Dieses zeigt sich gut in den Fällen, wo Körper wie Chlorblei, Jodblei und Wasser durch den von einer einfachen Zink-Platin-Kette in Schwefelsäure erzeugten Strom nicht zersetzt werden (903), obschon es geschieht mittelst eines intensiveren, durch stärkere chemische Kräfte hervorgerufenen [15] Stromes. In dergleichen Fällen geht kein merklicher Theil des Stromes durch (967), die Wirkung ist gehemmt; und ich bin jetzt der Meinung, dass bei dem Leitungsgesetz, welches ich in der vierten Reihe dieser Untersuchungen beschrieben habe (413), die Körper, welche im flüssigen Zustande elektrolysirt wurden, darum in fester Gestalt keine Elektrolysirung mehr erlitten, weil die Anziehungen, welche die Theilchen in Verbindung und in ihrer relativen Lage erhielten, zu mächtig waren für den elektrischen Strom. Die Theilchen blieben also in ihrer Stellung, und da die Zersetzung verhindert war, war es auch der Durchlass der Elektricität. Wenn man auch eine Batterie von vielen Platten anwendet, wird doch, falls sie nur genau von der Art ist, dass keine fremdartige und indirecte Wirkung (1000) hinzutreten kann, das Ganze der die Thätigkeit jener Batterie betreffenden Verwandtschaften aufgehoben und aufgewogen.

911. In Bezug auf den Widerstand in einzelnen Zersetzungsfällen erhellt indess, dass, da diese an Stärke verschieden sind, je nach den Verwandtschaften, durch welche die Elemente der Substanz ihre Orte zu behalten streben, sie auch Fälle liefern werden, die eine Reihe von Graden ausmachen, durch welche die ursprünglichen Intensitäten einfacher Volta'scher oder anderer Elektricitätsströme gemessen werden können, und welche, verbunden mit der durch die verschiedenen Grade der wirkenden Kraft bestimmten Intensitätsskala (909), wahrscheinlich eine hinreichende Reihe von

Unterschieden darbieten werden, um fast jedem wichtigen Fall, wo eine Bezugnahme auf die Intensität erforderlich wäre, zu begegnen.

912. Nach den Versuchen, welche ich bisher habe anstellen können, finde ich, dass die folgenden Körper elektrolytisch sind in nachstehender Ordnung, worin jeder durch einen schwächeren Strom zersetzt wird als der [16] nächstfolgende. Diese Ströme waren immer die eines einfachen Plattenpaares und können als elementare Volta'sche Ströme angesehen werden.

Jodkalium (gelöst),
Chlorsilber (geschmolzen),
Zinnchlorür (geschmolzen),
Chlorblei (geschmolzen),
Jodblei (geschmolzen),
Salzsäure (gelöst),
Wasser (gesäuert durch Schwefelsäure).

913. Bei allen Bemühungen, die zur Zersetzung verschiedener Körper erforderliche relative elektrolytische Intensität zu bestimmen, ist es wesentlich, dass man die Natur der Elektroden und der anderen anwesenden Körper, welche secundäre Actionen begünstigen könnten (986), beachte. Wenn bei einer Elektro-Zersetzung eines der abgeschiedenen Elemente eine Verwandtschaft zu der Elektrode oder zu den in der umgebenden Flüssigkeit befindlichen Körpern besitzt, so wird dadurch die der Zersetzung widerstrebende Verwandtschaft zum Theil aufgewogen, und man findet nicht den wahren Ort des Elektrolyts in einer Tafel der obigen Art. So verbindet sich Chlor mit der positiven Platin-Elektrode leicht, Jod aber beinahe gar nicht, und daher, glaube ich, steht das Chlorid in der vorhergehenden Tafel obenan*). Wenn ferner bei der Wasserzersetzung nicht bloss Schwefelsäure, sondern auch etwas Salpetersäure zugegen ist, so wird das Wasser leichter zersetzt, denn der Wasserstoff an der Kathode wird zuletzt nicht ausgetrieben, sondern findet in der Salpetersäure Sauerstoff, mit dem er sich zu einem secundären Resultat verbinden kann. Auf diese Weise sind die der Zersetzung widerstrebenden Verwandtschaften geschwächt und die Bestandtheile des Wassers können durch einen Strom von geringerer Intensität getrennt werden.

---

*) That the chlorid stands first u. s. w.

914. Dieses Princip kann man benutzen, um in der [17] bereits (909. 911) erwähnten Skala der Initial-Intensitäten kleinere Grade, als daselbst vorausgesetzt wurden, zu interpoliren; denn indem man die Kraft eines Stromes von constanter Intensität verbindet mit dem Gebrauch von Elektroden, die zu den aus dem zersetzten Elektrolyt entwickelten Elementen mehr oder weniger Verwandtschaft haben, lassen sich verschiedene intermediäre Grade erhalten.

---

915. Kehren wir zu der Erörterung über die Herkunft der Elektricität (878 etc.) zurück, so giebt es einen anderen Beweis der vollkommensten Art, dass der Metallcontact nichts mit der Erzeugung der Elektricität in der Volta'schen Kette zu schaffen habe, und ferner, dass die Elektricität nur eine andere Art der Aeusserung chemischer Kräfte sei. Diesen Beweis giebt die Erzeugung des elektrischen Funkens, ehe der Metallcontact vollzogen ist, bloss durch die Wirkung rein und ungemischt chemischer Kräfte. Der Versuch, den ich weiterhin beschreiben werde (956), besteht in der Darstellung eines elektrischen Funkens durch Vollziehung des Contacts zwischen einer Zink- und Kupferplatte, die beide in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht sind. Um die Vorrichtung so einfach als möglich zu machen, wurden keine amalgamirten Flächen angewandt, sondern der Contact durch einen Kupferdraht vollzogen, der mit der Kupferplatte verbunden war und dann mit einer blanken Stelle der Zinkplatte in Berührung gesetzt ward. Nun erschien der elektrische Funke, der also nothwendiger Weise übergesprungen sein musste, ehe Zink und Kupfer in Berührung kamen.

916. Um die Grundsätze deutlicher zu machen, welche ich aufzustellen bemüht gewesen bin, will ich sie, nach meiner jetzigen Ansicht, in ihrer einfachsten Form [18] auseinander setzen. Die Elektricität der Volta'schen Säule (856 Anmerk.) ist, sowohl ihrem Ursprunge als ihrer Fortdauer nach, nicht abhängig von der gegenseitigen Berührung der Metalle (880. 915). Sie rührt gänzlich von chemischer Wirkung her (882) und ist in ihrer Intensität proportional den zu ihrer Erzeugung beitragenden Verwandtschaften (908), sowie ihrer Menge nach proportional der Menge von Substanz, welche während ihrer Entwicklung chemisch thätig ist (869). Diese feste Erzeugung

ist wiederum einer der strengsten Beweise, dass die Elektricität chemischen Ursprungs ist.

917. Wie die Erzeugung der Volta'schen Elektricität ein Fall von chemischer Action ist, so ist auch die Zersetzung durch Volta'sche Elektricität ein blosser Fall von dem Uebergewicht einer Gruppe (set) von kräftigeren chemischen Verwandtschaften über eine andere Gruppe von schwächeren; und wenn man das Beispiel zweier entgegenwirkender Gruppen solcher Kräfte (891) erwägt und sich ihrer wechselseitigen Beziehung und Abhängigkeit erinnert, scheint es nicht nöthig, in Bezug auf solche Fälle einen anderen Ausdruck als den: chemische Verwandtschaft zu gebrauchen (wiewohl der: Elektricität sehr passend sein mag), so wenig es nöthig ist, irgend ein neues Agens als mitwirkend zur Erzeugung der Resultate vorauszusetzen; denn wir können annehmen, dass die Kräfte an den beiden Orten der Wirkung durch Vermittelung der Metalle (Fig. 21 S. 111) in directer Gemeinschaft stehen und gegen einander balancirt werden (891), auf ähnliche Art, wie es bei mechanischen Kräften mittelst des Hebels der Fall ist (1031).

918. Alle diese Thatsachen zeigen uns, dass die Kraft, die man gewöhnlich chemische Verwandtschaft nennt, durch Metalle und gewisse Kohlenarten in Distanz mitgetheilt werden kann, dass der elektrische Strom nur eine andere Form der chemischen Verwandtschaftskräfte [**19**] ist, dass seine Kraft den ihn erzeugenden chemischen Verwandtschaften proportional geht, dass, wenn er Mangel an Kraft leidet, ihm durch chemische Kräfte aufgeholfen werden kann, dass der Mangel der ersteren durch ein Aequivalent der letzteren ersetzt wird; dass, mit anderen Worten, die Kräfte, welche man Affinität und Elektricität nennt, eins und dasselbe sind.

919. Prüft und vergleicht man die Umstände bei der Erzeugung der Elektricität in der gewöhnlichen Volta'schen Kette, so erhellt, dass die Quelle jenes Agens, darunter immer die Elektricität verstanden, welche circulirt und den Strom in dem Volta'schen Apparat vervollständigt und diesem Apparat Kraft und Charakter giebt (947. 996), in der chemischen Action besteht, welche direct zwischen dem Metall und dem sich mit diesem verbindenden Körper stattfindet, und durchaus nicht in der späteren Wirkung der dabei erzeugten Substanz auf die vorhandene Säure*). So ist, wenn Zink, Platin und

---

*) *Wollaston*, Philosoph. Transact. 1801, p. 427.

verdünnte Schwefelsäure gebraucht werden, die Vereinigung des Zinks mit dem Sauerstoff des Wassers das Bedingende des Stromes; und wiewohl die Säure wesentlich ist zur Fortschaffung des dabei gebildeten Oxyds, damit eine andere Portion Zink auf eine andere Portion Wasser wirken könne, so bringt sie doch durch Verbindung mit jenem Oxyd keine merkliche Portion des circulirenden Stromes hervor. Denn die Quantität der Elektricität hängt ab von der Quantität des oxydirten Zinks und hat ein festes Verhältniss zu derselben; und die Intensität der Elektricität ist proportional der Verwandtschaft des Zinks zu dem Sauerstoff unter den obwaltenden Umständen, und sie erleidet kaum, wenn überhaupt, irgend eine Abänderung durch den Gebrauch von starker oder schwacher Säure (908).

920. Wenn ferner Zink, Platin und Salzsäure gebraucht werden, scheint die Elektricität von der [**20**] Verwandtschaft des Zinks zum Chlor abzuhängen und genau im Verhältniss zu der in der That zu einander äquivalenten Anzahl der sich verbindenden Zink- und Chlortheilchen in Circulation gesetzt zu werden.

921. Allein wenn man die Oxydation oder eine andere directe Einwirkung auf das Metall selbst als die Ursache und Quelle des elektrischen Stromes betrachtet, ist es von der äussersten Wichtigkeit, zu bemerken, dass der Sauerstoff oder andere Körper sich in einem besonderen Zustand, nämlich in dem Zustand der Verbindung befinden muss, und nicht bloss dieses, sondern ausserdem noch in einem solchen Verbindungszustand und solchem Verhältniss, in dem er einen Elektrolyt constituirt (823). Eine Zink- und eine Platinplatte, in Sauerstoffgas mit einander verknüpft, vermögen nicht einen elektrischen Strom zu erzeugen oder als eine Volta'sche Kette zu wirken, selbst wenn man die Temperatur so steigert, dass das Zink sich bei weitem rascher oxydirt, als im Falle das Plattenpaar in verdünnte Schwefelsäure getaucht wäre, denn dieser Sauerstoff macht keinen Theil eines Elektrolyts aus und kann daher die Kräfte vermittelst Zersetzung oder gar wie die Metalle durch sich selbst nicht weiter leiten. Sollte Jemand an dem gasigen Zustand Anstoss nehmen, so denke er sich flüssiges Chlor. Dieses erregt, indem es sich mit dem Zink verbindet, keinen Elektricitätsstrom durch die beiden Platten, denn seine Theilchen können nicht die an dem Verbindungspunkt thätige Elektricität zu dem Platin durchleiten.

Es ist an sich kein Leiter wie die Metalle, auch ist es kein Elektrolyt, also während der Zersetzung nicht der Leitung fähig, und folglich findet an der Stelle eine blosse chemische Action und kein elektrischer Strom statt*).

[21] 922. Man könnte auf den ersten Blick vermuthen, ein leitender, aber nicht elektrolytischer Körper vermöge die dritte Substanz zwischen dem Zink und Platin abzugeben, und wahr ist es, dass es dergleichen giebt, welche fähig sind, eine chemische Wirkung auf die Metalle auszuüben. Sie müssen jedoch aus den Metallen selbst genommen werden, denn ausser diesen und der Kohle giebt es keine Substanzen dieser Art. Um diesen Gegenstand durch einen Versuch zu entscheiden, machte ich die folgende Vorrichtung. Von geschmolzenem Zinn brachte ich so viel in eine V-förmig gebogene Röhre, dass deren Arme zur Hälfte gefüllt wurden (Fig. 23), und steckte darauf zwei dicke Platindrähte bis zu einer gewissen Tiefe in das Zinn, liess nun das Ganze erkalten und verband die Enden p und w mit einem empfindlichen Galvanometer. Darauf erhitzte ich bei x die Röhre auf's Neue, während der Arm y kalt gelassen wurde. Sogleich wurde das Galvanometer durch den thermo-elektrischen Strom ergriffen. Ich steigerte die Hitze bei x fortwährend, bis endlich Zinn und Platin sich daselbst verbanden, was bekanntlich unter einer starken chemischen Action und lebhafter Erglühung geschieht; allein dennoch wurde die Wirkung auf das Galvanometer nicht im Mindesten dabei erhöht. Während der ganzen Zeit war keine andere Ablenkung zu beobachten, als die von dem thermo-elektrischen Strom herrührende. Wiewohl hier also ein Leiter, und zwar ein

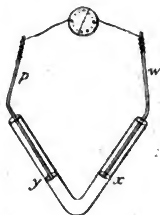


Fig. 23.

*) Ich will nicht behaupten, dass in solchen Fällen gar keine Spuren von Elektricität erscheinen. Ich meine nur, dass auf keine Weise Elektricität erregt werde, die von den die Volta'sche Elektricität erregenden Ursachen herrührte, oder zu ihnen Bezug hätte, oder ihnen proportional wäre. Die zuweilen auftretende Elektricität ist der kleinst mögliche Bruch von der, welche die thätige Substanz erzeugen kann, wenn sie zu einer Volta'schen Wirkung vorgerichtet wird; wahrscheinlich ist sie von dieser nicht $^1/_{100000}$, selbst nicht $^1/_{1000000}$, und sehr wahrscheinlich stammt sie aus einer ganz anderen Quelle.

chemisch auf das Zinn wirkender, angewandt wurde, liess sich doch, da derselbe kein Elektrolyt war, nicht die geringste Wirkung eines elektrischen Stromes verspüren (947).

[22] 923. Demnach ist es augenscheinlich, dass die Eigenthümlichkeit eines Elektrolyts ein wesentlicher Theil der Volta'schen Kette ist; und wenn man die Natur eines Elektrolyts in Betracht zieht, ergeben sich gute Gründe, warum er, und nur er allein, wirksam sein kann. Ein Elektrolyt ist immer ein zusammengesetzter Körper; er ist leitend, aber nur während er zersetzt wird. Seine Leitung hängt ab von seiner Zersetzung und von der Fortführung seiner Theilchen in parallelen Richtungen mit dem Strom; und so innig ist diese Verknüpfung, dass, wenn der Fortführung Einhalt geschieht, auch der Strom gehemmt ist, wenn die Bahn der ersteren verändert wird, die Bahn und Richtung des letzteren ebenfalls geändert werden. Die Theilchen eines elektrolytischen Körpers sind alle so wechselseitig verknüpft, stehen, durch ihre ganze Erstreckung in Richtung des Stromes, in solcher Beziehung zu einander, dass, wenn das letzte nicht abgegeben wird, das erste auch nicht die Freiheit hat, in die neue Verbindung einzugehen, welche die kräftige Verwandtschaft des wirksamsten Metalls zu erzeugen trachtet, und dann ist der Strom selbst gehemmt; denn die Abhängigkeiten des Stromes und der Zersetzung sind so gegenseitig, dass, welche von ihnen ursprünglich bedingt sein mag, d. h. ob die Bewegung der Theilchen oder die Bewegung des Stromes, die eine unveränderlich in Begleitung der anderen erzeugt wird und in Beziehung zu ihr steht.

924. Betrachten wir nun Wasser als den Elektrolyt und auch als den oxydirenden Körper. Die Anziehung des Sauerstoffes zum Zink ist unter diesen Umständen grösser als die des Sauerstoffs zum Wasserstoff; allein indem er sich mit dem Zink verbindet, sucht er einen Elektricitätsstrom in gewisser Richtung in Circulation zu setzen. Diese Richtung hängt zusammen (wie durch unzählige Versuche gefunden) mit der Uebertragung des Wasserstoffs vom Zink zum Platin hin und mit der [23] entgegengesetzten Fortführung von frischem Sauerstoff vom Platin abwärts gegen das Zink, so dass der Strom nur in einer Linie fortschreiten kann, und während er fortschreitet, mit Erneuerung der Vorgänge auf der Zinkfläche, die anfangs zugleich die Combination und Circulation bedingten, bestehen und sie begünstigen kann. Daher die Fortdauer sowohl der Wirkung daselbst als die des Stromes.

Es ergiebt sich mithin als ganz ebenso wesentlich, dass ein Elektrolyt in der Kette zugegen sei, damit die Wirkung in einer gewissen constanten Richtung vorwärts geführt werden könne, als dass ein oxydirender oder ein anderer direct auf das Metall zu wirken fähiger Körper daselbst befindlich sei; und es zeigt sich auch als nothwendig, dass beide Umstände in einen zusammenfliessen, oder dass der direct auf das Metall chemisch einwirkende Körper eines von den Ionen des angewandten Elektrolyts sei. Mag nun der Volta'sche Apparat durch die Lösung einer Säure, oder eines Alkalis, oder Sulphurets, oder durch eine geschmolzene Substanz (476) angeregt worden sein, so ist dieser Körper bisher doch immer, so viel ich weiss, ein Anion (943) gewesen; und ich schliesse aus einer Betrachtung über die Principien der elektrischen Action, dass es nothwendig ein Körper dieser Klasse sein muss.

925. Betrachtet man die Wirkung der in der Volta'schen Kette angewandten Schwefelsäure, so findet man, dass sie unzulänglich ist, durch ihre Verbindung mit dem gebildeten Oxyd, irgend eine merkliche Portion der Elektricität des Stromes hervorzubringen, aus dem einfachen Grunde, weil ihr eine der wesentlichsten Bedingungen abgeht.. Sie bildet keinen Theil eines Elektrolyts noch steht sie in Beziehung zu irgend einem in der Lösung anwesenden Körper, welcher eine gegenseitige Ueberführung der Theilchen und die damit verknüpfte Ueberführung der Elektricität erlaubte. Freilich, da die Fläche, an welcher die Säure das durch Wirkung des Wassers [24] gebildete Oxyd auflöst, mit dem metallischen Zink in Berührung steht, so scheint keine Schwierigkeit in der Betrachtung, dass das Oxyd daselbst einen seiner chemischen Wirkung auf die Säure proportionalen elektrischen Zustand dem ohne Zersetzung leitenden Metall mittheilen könne. Allein an der Seite der Säure ist keine Substanz zur Vervollständigung des Stromes da; das Wasser als Wasser kann ihn nicht leiten, oder wenigstens einen so kleinen Antheil, dass die Wirkung rein zufällig und fast unwahrnehmbar ist (970); und als ein Elektrolyt kann es ihn nicht leiten, weil ein Elektrolyt vermöge der gegenseitigen Beziehung und Wirkung seiner Theilchen leitet, und weil weder eines der Elemente des Wassers noch das Wasser selbst, soweit wir beobachten können, gegen Schwefelsäure ein Ion ist (848) *).

---

*) Man sieht, dass ich hier mit *Humphry Davy* übereinstimme, welcher experimentell zu der Ansicht gelangte, dass Säuren und

926. Diese Ansicht von dem secundären Charakter der Schwefelsäure als eines Agens bei der Erzeugung des Volta-schen Stromes wird ferner unterstützt durch die Thatsache, dass der erzeugte und durchgelassene Strom direct und genau proportional ist der Menge des zersetzten Wassers und der Menge des oxydirten Zinks (868. 991), und er ist derselbe wie der, welcher zur Zersetzung einer gleichen Menge Wasser erfordert wird. Da also die Wasserzersetzung zeigt, dass sie die Elektricität hergegeben hat, so bleibt keine andere Elektricität zu erklären, oder irgend eine andere Wirkung als die zwischen dem Zink und dem Wasser stattfindende herzuleiten übrig.

927. Der allgemeine Fall (denn er schliesst den früheren (924) ein) bei Säuren und Basen lässt sich theoretisch folgendermaassen angeben. Es sei *a* (Fig. 24) eine trockene Sauerstoffsäure und *b* eine trockene [25] Base, die sich in *c* berühren und an ihren Enden durch die Platinplatten *p*, *p* und den Platindraht *w* in elektrischer Gemeinschaft steht. Wenn nun auch Säure und Base flüssig wären und bei *c* eine Verbindung stattfände mit einer so mächtigen Verwandtschaft, dass sie einen elektrischen Strom hervorzurufen vermöchte, so würde der Strom doch nicht in einem bedeutenden Grade circuliren, weil erfahrungsmässig weder *a* noch *b* ohne Zersetzung leiten können, denn sie sind unter allen Umständen, ausgenommen gegen sehr schwache Ströme (970. 986), entweder Elektrolyte oder sonst Isolatoren. Nun sind die Verwandtschaften bei *c* nicht von der Art, dass sie die Elemente von *a* oder *b* zu trennen suchten, sondern sie haben nur das Bestreben, beide Körper zu einem Ganzen zu vereinigen. Der Wirkungsort ist daher isolirt, die Wirkung selbst local (921. 947) und es kann kein Strom zu Stande kommen.

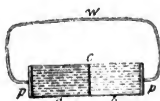


Fig. 24.

928. Wenn Säure und Base in Wasser gelöst sind, dann ist es möglich, dass ein kleiner Antheil der von chemischer Wirkung herrührenden Elektricität von dem Wasser ohne Zersetzung fortgeleitet werde (966. 984); allein dieser Antheil wird so klein sein, dass er zu dem, welcher von dem Aequivalenten der chemischen Kraft herrührt, in gar keinem Ver-

---

Alkalien bei ihrer Verbindung keinen elektrischen Strom hervorrufen. Philosoph. Transact. f. 1826, p. 398.

hältniss steht; und da er nicht die wesentlichen Principien der Volta'schen Säule involvirt, gehört er nicht zu den hier untersuchten Erscheinungen*).

929. Wenn statt der Sauerstoffsäure eine Wasserstoffsäure, z. B. Salzsäure, genommen wird (927), so [26] sind die Umstände ganz verändert; dann kann ein Strom, entsprungen aus der chemischen Wirkung der Säure auf die Base, möglicher Weise stattfinden. Allein nun wirken beide Körper als Elektrolyte, denn jeder liefert nur einen Bestandtheil zur gegenseitigen Verbindung, z. B. einer Chlor, der andere Metall; und der Wasserstoff der Säure und der Sauerstoff der Base stehen bereit, mit dem Chlor der Säure und dem Metall der Base in Uebereinstimmung mit dem Strom und gemäss den allgemeinen, bereits ausführlich entwickelten Grundsätzen zu wandern.

930. Die Ansicht, dass die Oxydation oder eine andere directe chemische Einwirkung auf das Metall die alleinige Ursache des elektrischen Stromes in der gewöhnlichen Voltaschen Säule sei, wird unterstützt durch die Vorgänge, welche stattfinden, wenn Lösungen von Alkalien oder Schwefelalkalien (931. 943) statt der verdünnten Schwefelsäure als elektrolytische Leiter angewandt werden. Die bereits (884) erwähnten Versuche ohne Metallcontact und mit alkalischen Lösungen als erregende Flüssigkeiten wurden gerade zur Erläuterung dieses Punktes angestellt.

931. Es wurden nun die Versuche über die Zersetzung der Körper durch ein einfaches Plattenpaar wiederholt (899), jedoch unter Anwendung einer Aetzkalilauge statt der Schwefelsäure, in dem Gefässe ϒ (Fig. 22 S. 114) und mit Benutzung der Vortheile, die der Metallcontact darbietet (895). Alle Erscheinungen waren den früheren gleich; das Galvanometer wurde abgelenkt; Lösungen von Jodkalium, salpetersaurem Silber, Salzsäure und Glaubersalz wurden bei x zersetzt; und die Orte, wo die abgeschiedenen Bestandtheile erschienen, sowie die Ablenkungen des Galvanometers zeigten einen Strom an

*) Es versteht sich, glaube ich, von selbst, dass ich hier nicht jede kleine, zufällige und bloss mögliche Wirkung, die während der chemischen Action aus unbedeutenden Störungen des elektrischen Fluidums entspringen kann, in Rechnung zu ziehen behaupte, sondern bloss die Actionen, von denen die Kraft der Volta'schen Batterie wesentlich abhängt, zu unterscheiden und zu identificiren suche.

von gleicher Richtung, wie wenn Säure im Gefässe *v* war, d. h. derselbe ging vom Zink durch die Lösung zum Platin und zurück durch das Galvanometer und das zersetzt werdende Agens zu dem Zink.

[**27**] 932. Die Aehnlichkeit in der Wirkung der verdünnten Schwefelsäure und der Kalilauge geht indess noch viel weiter, selbst bis zur Identität sowohl in der Menge als in der Richtung der erzeugten Elektricität. Eine amalgamirte Zinkplatte erleidet für sich in einer Kalilauge keine merkliche Einwirkung; berührt man sie aber in der Lösung mit einer Platinplatte, so wird an der Oberfläche dieser letzteren Wasserstoff entwickelt, und das Zink oxydirt genau so, wie wenn es in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht wäre (863). Demgemäss wiederholte ich den zuvor beschriebenen Versuch mit gewogenen Zinkplatten (864 etc.), gebrauchte aber dabei Kalilauge statt verdünnter Schwefelsäure. Wiewohl eine viel längere Zeit, als bei Anwendung von Säure erfordert wurde, nämlich drei Stunden für die Oxydation von 7,55 Gran Zink, so fand ich doch, dass der an der Platinplatte entwickelte Wasserstoff zu dem an der Zinkoberfläche gebildeten Oxyde äquivalent war. Mithin findet die ganze Schlussfolge, welche auf das frühere Beispiel anwendbar war, auch hier Anwendung: der Strom geht in derselben Richtung und seine zersetzende Wirkung hat gleichen Grad von Stärke, wie wenn Säure statt des Alkalis angewandt worden wäre (868).

933. Es scheint mir daher der Beweis vollständig, dass die Verbindung der Säure mit dem Oxyd in dem vorhergehenden Versuch nichts mit der Erzeugung des elektrischen Stromes zu schaffen habe; denn derselbe Strom wird erzeugt, wenn statt der Wirkung der Säure die umgekehrte des Alkalis zugegen ist. Ich glaube nicht, dass man für einen Moment annehmen könne, das Alkali wirke chemisch als eine Säure auf das gebildete Oxyd. Im Gegentheil führen unsere allgemeinen chemischen Kenntnisse zu dem Schluss, dass die gewöhnlichen Metalloxyde eher als Säuren denn als Alkalien wirken; und doch würde diese Art von Wirkung im gegenwärtigen Fall einen umgekehrten Strom zu erregen trachten, wenn das [**28**] Oxyd des erregenden Metalls bei seiner Verbindung mit dem dazu vorhandenen Körper überhaupt einen Strom hervorbrächte. Allein statt irgend einer Verschiedenheit dieser Art war die Richtung der Elektricität constant und die Menge derselben auch proportional dem zersetzten

Wasser oder dem oxydirten Zink. Man hat Gründe zu glauben, dass Säuren und Alkalien, wenn sie mit Metallen in Contact stehen, auf die sie nicht direct einwirken können, doch einen Einfluss auf deren Anziehungen zum Sauerstoff (941) ausüben. Allein alle Wirkungen in den obigen Versuchen beweisen, glaube ich, dass es die nothwendig von der Elektrolysirung des Wassers (921. 923) abhängige und mit ihr verknüpfte Oxydation des Metalles ist, welche den Strom erzeugt; dass die Säure oder das Alkali bloss als Lösemittel wirkt, durch Fortschaffung des oxydirten Zinks anderen Portionen gestattet, neues Wasser zu zersetzen und so die Entwicklung oder Bestimmung des Stromes unterhält.

934. Ich änderte nun die Versuche dahin ab, dass ich eine Ammoniaklösung statt der Kalilösung anwandte, und da sie im Zustande der Reinheit ein schlechter Leiter ist, wie das Wasser (554), wurde sie durch Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak leitender gemacht. Allein in allen Fällen waren die Wirkungen dieselben wie vorhin; Zersetzungen gleicher Art fanden statt und der elektrische Strom, welcher dieselben hervorrief, hatte dieselbe Richtung wie in den eben beschriebenen Versuchen.

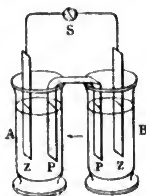


Fig. 25.

935. Um die gleiche und ähnliche Wirkung von Säure und Alkali auf eine noch strengere Probe zu stellen, wurden Vorrichtungen wie in Fig. 25 gemacht. Das Glasgefäss A enthielt verdünnte Schwefelsäure, das andere B eine verdünnte Kalilauge, PP war eine in beide Flüssigkeiten eingetauchte Platinplatte und ZZ waren amalgamirte Zinkplatten, die mit einem empfindlichen Galvanometer in Verbindung standen. Wenn diese gleichzeitig in die beiden Gefässe getaucht wurden, zeigte [29] sich gewöhnlich zuerst eine schwache Wirkung, und zwar zu Gunsten des Alkalis, d. h. der elektrische Strom suchte durch die Gefässe in Richtung des Pfeils zu gehen, also in umgekehrter Richtung, wie sie von der Säure in A allein hervorgebracht worden sein würde. Allein der Strom hörte augenblicklich auf und die Wirkung der Platten in den Gefässen war in dem Maasse die gleiche, dass, da sie wegen der umgekehrten Stellung der Platten entgegengesetzte Richtung hatte, kein permanenter Strom daraus entsprang.

936. Manchmal nahm ich statt der Platte PP eine

Zinkplatte und statt der Platten *ZZ* Platinplatten, allein dieses verursachte keinen Unterschied; auch eine Kupferplatte als mittlere Platte angewandt, brachte keine Aenderung hervor.

937. Da die Entgegenstellung der elektromotorischen Plattenpaare andere Resultate erzeugte, als die von dem blossen Unterschied ihrer unabhängigen Wirkungen herrührenden (1011. 1045), so ersann ich eine andere Form des Apparats, wobei die Wirkung der Säure und des Alkalis noch directer verglichen werden konnte. Ein cylindrisches Glasgefäss, inwendig etwa zwei Zoll tief und einen Zoll im Durchmesser, von wenigstens einen Viertelzoll dicken Wänden, wurde mitten durch in zwei Hälften zerschnitten (Fig. 26). Ein breiter Messingring, von grösserem Durchmesser als das Gefäss, wurde mit einer Schraube versehen und um die beiden Hälften gelegt, so dass, wenn man die Schraube fest anzog, diese Hälften zu einem wasserdichten Gefäss gegen einander gedrückt wurden. Fliesspapier von verschiedenen Graden der Permeabilität wurde nun in Stücke von solcher Grösse zerschnitten, dass sie leicht zwischen die gelösten Hälften des Gefässes eingeschoben werden konnten, und wenn diese darauf wieder dicht zusammen geschraubt wurden, eine poröse Scheidewand in der Mitte des Gefässes bildeten, die zweien Flüssigkeiten zu beiden Seiten derselben keine andere als eine sehr langsame Vermischung [30] gestattete, aber ihnen doch erlaubte, ungehindert als ein Elektrolyt zu wirken. Die beiden so gebildeten Räume will ich die Zellen *A* und *B* nennen (Fig. 27). Dieses Instrument habe ich bei Untersuchung der Beziehungen von Flüssigkeiten und Metallen unter sich und unter einander von sehr allgemeiner Anwendbarkeit gefunden. Verbindet man es noch mit einem Galvanometer, so ist es leicht, damit die Beziehung eines Metalls zu zwei Flüssigkeiten, oder zweier Metalle zu einer Flüssigkeit, oder zweier Flüssigkeiten zu zwei Metallen auszumitteln.

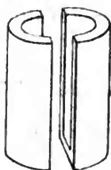


Fig. 26.

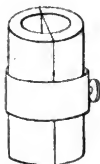


Fig. 27.

938. Verdünnte Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,25 wurde in die Zelle *A* gegossen und eine starke Lösung von Aetzkali in die Zelle *B*. Sie mischten sich langsam durch das Papier und zuletzt bildete sich auf dem Papier, zur Seite des Alkalis, eine dicke Kruste von schwefelsaurem

Kali. In jede Zelle wurde eine saubere Platinplatte eingesteckt und mit einem empfindlichen Galvanometer verbunden, allein es konnte kein elektrischer Strom beobachtet werden. Also war der Contact der Säure mit der einen Platinplatte und der des Alkalis mit der anderen unfähig, einen Strom zu erzeugen, und eben so wenig war die Verbindung der Säure mit dem Alkali wirksam (925).

939. Wurde eine der Platinplatten fortgenommen und durch eine Zinkplatte ersetzt, so entstand, diese mochte amalgamirt sein oder nicht, ein starker elektrischer Strom. Allein es war gleich, ob das Zink in die Säure und das Platin in das Alkali getaucht, oder die umgekehrte Anordnung getroffen war: immer ging der elektrische Strom vom Zink durch den Elektrolyt zum Platin und von da durch das Galvanometer zurück zu dem Zink. Am stärksten schien der Strom zu sein, wenn das Zink in dem Alkali und das Platin in der Säure befindlich war.

940. Bei diesen Versuchen schien also die Säure [**31**] kein Uebergewicht über das Alkali zu haben, vielmehr schwächer als dieses zu sein. Folglich hat man auch keinen Grund zu der Annahme, die Verbindung des gebildeten Oxyds mit der umgebenden Säure habe einen directen Einfluss auf die Hervorbringung der erregten Elektricität; vielmehr scheint diese ganz von der Oxydation des Metalls herzurühren (919).

941. In der That hat das Alkali ein Uebergewicht über die Säure in der Fähigkeit, das Metall in den sogenannten positiven Zustand zu versetzen. Denn wenn Platten von gleichem Metall, z. B. Zink, Zinn, Blei oder Kupfer, zugleich in die Säure und das Alkali eingetaucht werden, geht der elektrische Strom von dem Alkali durch die Zelle zur Säure und zurück durch das Galvanometer zum Alkali, wie schon *Humphry Davy* früher angegeben*). Dieser Strom ist so mächtig, dass, wenn man amalgamirtes Zink oder Zinn oder Blei anwendet, das Metall in der Säure, sogleich wie es mit dem Metall in dem Alkali verbunden wird, Wasserstoffgas entwickelt, nicht vermöge einer directen Einwirkung der Säure auf sich, denn wenn der Contact unterbrochen wird, hört die Wirkung auf, sondern weil es in Bezug auf das Metall in dem Alkali stark negativ wird.

*) Elements of chemical Philosophy, p. 149, oder Phil. Transact. 1826, p. 403.

942. Die Ueberlegenheit des Alkalis geht ferner daraus hervor, dass, wenn man Zink und Zinn, oder Zinn oder Blei anwendet, das in dem Alkali befindliche Metall, was für eins es auch sei, positiv wird und das in der Säure negativ. Was für ein Metall sich auch im Alkali befinde, so wird es doch oxydirt; das in der Säure dagegen behält seinen Metallglanz, soweit dies vom elektrischen Strom abhängt.

943. Dasselbe ergiebt sich auch, wenn man Lösungen von Sulphureten anwendet (930), um zu zeigen, dass [**32**] es die chemische Wirkung des Metalls und eines der Ionen des angewandten Elektrolyts sei, welche alle Elektricität der Volta'schen Kette erzeugt. So geht der Strom, wenn Eisen und Kupfer in verdünnte Säuren getaucht werden, von dem Eisen durch die Flüssigkeit zum Kupfer, wie *Humphry Davy* gezeigt hat*); in Kalilauge hat er dieselbe Richtung, aber in einer Lösung von Schwefelkalium geht er umgekehrt. In den beiden ersten Fällen ist es der mit dem Eisen sich verbindende Sauerstoff, in dem letzteren der mit dem Kupfer sich verbindende Schwefel, durch den der elektrische Strom erzeugt wird. Allein diese beiden Ionen existiren als solche in dem gleichzeitig zersetzt werdenden Elektrolyt; und was mehr ist, sie beide sind Anionen, denn sie verlassen die Elektrolyte an ihren Anoden und wirken gerade wie Chlor, Jod oder irgend ein anderes Anion gewirkt haben würde, welches statt der zuvor die Volta'sche Kette in Thätigkeit setzenden genommen worden wäre.

944. Der folgende Versuch vervollständigt die Reihe der Beweise über den Ursprung der Elektricität in der Volta'schen Säule. Ein flüssiges Amalgam von Kalium, von diesem Metall nicht mehr als ein Hundertel enthaltend, wurde in Wasser gebracht und durch ein Galvanometer mit einer in demselben Wasser befindlichen Platinplatte verbunden. Sogleich ging ein elektrischer Strom von dem Amalgam durch den Elektrolyt zum Platin. Dieser Strom konnte nur durch die Oxydation des Metalls hervorgerufen sein, denn es war weder eine Säure noch ein Alkali vorhanden, um sich mit ihm zu verbinden oder auf ihn einzuwirken.

945. Ferner brachte ich eine Platin- und eine blanke Bleiplatte in reines Wasser. Sogleich ging ein starker Strom von dem Blei durch die Flüssigkeit zum Platin. Er war

*) Elements of chemical Philosophy, p. 148.

sogar so stark, dass er eine Jodkalium-Lösung zersetzte, die bei Anwendung des schon (880) Fig. 18 [**33**] beschriebenen Apparats in die Kette gebracht worden war. Hier gab es keine Wirkung von Säure oder Alkali auf das aus dem Blei gebildete Oxyd, welche die Elektricität geliefert haben könnte; diese rührte also bloss von der Oxydation des Metalls her.

---

946. Es giebt meiner Meinung nach in der Elektricitätslehre keinen wichtigeren Punkt, als den Zustand des Metalls und des elektrolytischen Leiters in der einfachen Volta'schen Kette vor und in dem Augenblick der ersten Vollziehung des Metallcontacts. Verständen wir ihn recht, würde uns sicher der Schlüssel zu den Gesetzen, nach denen die grosse Mannigfaltigkeit der directen und zufälligen Volta'schen Erregungen vor sich geht, unmittelbar gegeben und viele neue Felder für die Untersuchung geöffnet sein.

947. Es scheint, dass wir in vielen Fällen von chemischer Verwandtschaft (z. B. dem von Zink mit dem Sauerstoff des Wassers etc.) bis zu einem gewissen Grade entscheiden können, welche von den beiden Wirkungsweisen der Anziehungskraft ausgeübt werde (996). Bei der einen Weise können wir die Kraft nach aussen fortleiten und sie anderswo das Aequivalent ihrer Wirkung ausüben lassen (867. 917); bei der anderen wird sie nicht fortgeführt, sondern an dem Orte (ihrer Entstehung) gänzlich ausgeübt. Das erste ist der Fall bei der volta-elektrischen Erregung, das andere bei der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft; allein beide sind chemische Actionen und stammen von einer Kraft oder einem Princip ab.

948. Die allgemeinen Umstände der ersten Wirkungsweise finden sich bei allen Volta'schen Strömen; allein in ihrer Vollkommenheit und frei von denen der zweiten Weise nur in einigen Fällen, z. B. wenn Zink [**34**] und Platin in Kalilauge, oder amalgamirtes Zink und Platin in verdünnte Schwefelsäure getaucht sind.

949. Angenommen, es sei durch die vorhergehenden Versuche und Betrachtungen hinreichend erwiesen, dass, bei Anwendung von Zink, Platin und verdünnter Schwefelsäure, die elektromotorische Wirkung von der Verwandtschaft zwischen

dem metallischen Zink und dem Sauerstoff des Wassers abhänge (921. 924), so ist ersichtlich, dass das Metall für sich unter den obigen Umständen nicht Kraft genug hat, den Sauerstoff aufzunehmen und den Wasserstoff aus seiner Verbindung zu treiben; denn in der That, solch' eine Wirkung findet nicht statt. Allein es erhellt auch, dass es durch seine Anziehung zu dem Sauerstoff der mit ihm in Berührung stehenden Theilchen so weit zu wirken vermag, um die ähnlichen Kräfte, welche zwischen diesen und den anderen Sauerstofftheilchen und den Wasserstofftheilchen des Wassers bereits wirksam sind, in einen eigenthümlichen Zustand von Spannung oder Polarität zu versetzen, und wahrscheinlich auch, um die Kräfte seiner eigenen Theilchen, welche mit dem Wasser in Berührung sind, in einen ähnlichen Zustand überzuführen. So lange dieser Zustand verbleibt, tritt keine fernere Wirkung ein; allein wenn er durch Schliessung der Kette erhöht wird, in welcher die in Bezug auf das Zink und den Elektrolyt nach entgegengesetzten Richtungen wirkenden Kräfte einander genau zu neutralisiren vermögen, dann findet zwischen den Sauerstoff- und Wasserstofftheilchen des Wassers zwischen dem Orte der Steigerung und dem Orte der Wirksamkeit des Zinks eine Reihe von Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen statt, denn diese dazwischen befindlichen Theile stehen offenbar in inniger Abhängigkeit und Beziehung zu einander. Das Zink bildet eine directe Verbindung mit denjenigen Sauerstofftheilchen, welche unmittelbar vor ihm in getheilter Relation zu ihm und dem Wasserstoff stehen: das Oxyd wird durch die Säure fortgenommen und [**35**] dadurch eine frische Berührungsfläche zwischen dem Zink und Wasser hergestellt, um die Wirkung zu erneuen und zu wiederholen.

950. Praktisch wird der Spannungszustand am besten erhöht, wenn man das Metall, welches eine schwächere Anziehung zum Sauerstoff hat als das Zink, in verdünnte Schwefelsäure taucht und es auch mit Zink in Berührung setzt. Die Kraft der chemischen Verwandtschaft, welche in den Wassertheilchen durch die vorherrschende Anziehung des Zinks zum Sauerstoff influenzirt oder polarisirt worden ist, wird dann in sehr ausserordentlicher Weise durch die beiden Metalle fortgeführt, so dass sie längs der Kette wieder eintritt in den elektrolytischen Leiter, welcher sie nicht ohne Zersetzung, wie es die Metalle thun, fortleiten oder überführen kann; oder wahrscheinlicher wird sie dann durch die Kraft, die gleichzeitig die Verbindung

des Zinks mit dem Sauerstoff des Wassers vervollständigt, genau balancirt und neutralisirt. In der That sind die Kräfte der beiden Theilchen, die gegen einander wirken und folglich entgegengesetzte Richtungen haben, die Quelle zweier entgegengesetzten Kräfte oder Kraftrichtungen in dem Strom. Sie sind nothwendig zu einander äquivalent. Da sie in entgegengesetzter Richtung fortgeführt werden, so erzeugen sie den sogenannten Strom; und es scheint mir unmöglich, der Idee zu widerstehen, diesem Strome müsse in der Flüssigkeit und zwischen der Flüssigkeit und dem Zink ein Zustand der Spannung vorausgegangen sein, die erste Folge der Affinität des Zinks zum Sauerstoff des Wassers.

951. Ich habe mich sorgfältig bemüht, einen Spannungszustand in dem elektrolytischen Leiter aufzufinden, und in der Meinung, dass er entweder vor oder nach der Entladung etwas einer Structur Aehnliches erzeugen möge, gesucht, dasselbe durch polarisirtes Licht sichtbar zu machen. Für eine Glasplatte, 7 Zoll lang, $1^1/_2$ Zoll breit und 6 Zoll tief, richtete ich zwei Paar Platinelektroden vor, ein Paar [36] für deren Enden und das andere für deren Seiten. Die für die Seiten waren 7 Zoll lang und 3 Zoll hoch und wurden in der Zelle durch einen mit Kattun überzogenen Holzrahmen von einander gehalten, so dass, wenn sie durch Verbindung mit einer Batterie zur Wirksamkeit auf die in die Zelle gegossene Flüssigkeit angeregt wurden, die alsdann aufsteigenden Gasblasen den mittleren Theil der Flüssigkeit nicht trüben konnten.

952. Ich goss eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Natron in die Zelle und verband die Elektroden mit einer Batterie von 150 Paaren vierzölliger Platten. Der Strom ging so ungehindert durch die Zelle, dass die Entladung eben so gut war wie bei Anwendung eines Drahtes. Es wurde nun quer gegen die Bahn des elektrischen Stromes ein polarisirter Lichtstrahl durch die Flüssigkeit geleitet und mittelst einer Zerlegungsplatte untersucht. Allein wiewohl er von der der Einwirkung der Elektricität unterworfenen Lösung eine 7 Zoll dicke Schicht durchdrungen hatte und wiewohl der Metallcontact während der Beobachtung bald vollzogen, bald aufgehoben und bald im umgekehrten Sinne hergestellt wurde, war doch nicht die mindeste Spur einer Einwirkung auf den Strahl wahrzunehmen.

953. Nun wurden die grossen Elektroden fortgenommen

und die kleineren, für die Enden der Zellen eingerichteten eingesetzt. In jede derselben war ein Schlitz eingeschnitten, damit man hindurchsehen konnte. Die Bahn des polarisirten Strahls war nun dem Strom parallel oder in Richtung von dessen Axe (517); allein dennoch konnte weder bei Schliessung noch bei Oeffnung der Kette irgend eine Wirkung wahrgenommen werden.

954. Bei Anwendung einer starken Lösung von salpetersaurem Blei statt des schwefelsauren Natrons waren die Resultate ebenso negativ.

955. Da ich es für möglich hielt, dass die durch die successiven Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen [**37**] des Elektrolyts geschehene Entladung der elektrischen Kräfte jede etwaige Wirkung des anfänglichen Spannungszustandes neutralisirt und deshalb zerstört haben möchten, so nahm ich eine Substanz, die im flüssigen Zustande ein vortrefflicher Elektrolyt, im festen aber ein Isolator ist, nämlich borsaures Blei, in Form einer glasigen Platte und verband die Seiten und die Ränder dieser Masse mit den Metallplatten und letztere bald mit den Polen einer Volta'schen Batterie, bald, um eine Elektricität von höherer Intensität anzuwenden, mit einer Elektrisirmaschine, und leitete nun einen polarisirten Strom bald in dieser, bald in jener Richtung durch die Masse; allein auch jetzt konnte ich nicht die geringste Anzeige von einer Wirkung auf das Licht beobachten. Hieraus schliesse ich, dass die Elektrolyte, ungeachtet des neuen und ungewöhnlichen Zustandes, welchen sie entweder während der Zersetzung (wo offenbar eine ungeheuere Menge Elektricität durch sie geht) annehmen müssen, oder in dem Spannungszustand, welchen sie vorausgesetztermaassen vor der Zersetzung oder in starrer Gestalt besitzen, nicht die Fähigkeit haben, auf einen polarisirten Lichtstrahl einzuwirken, da auf keine Weise eine Art von Structur oder Tension in ihnen sichtbar gemacht werden kann.

956. Es giebt jedoch einen schönen experimentellen Beweis, dass die Metalle und die Elektrolyte vor der Erzeugung des elektrischen Stromes und ehe die heterogenen Metalle in Berührung gesetzt werden (915) einen Spannungszustand annehmen. Ich nahm einen Volta-schen Apparat, bestehend aus einem Cylinder von amalgamirtem Zink und einem doppelten Cylinder von Kupfer. Diese stellte ich in eine Flasche mit verdünnter Schwefel-

säure*), wo sie nach Belieben durch einen Kupferdraht, der zur Eintauchung in zwei an den Platten befestigten [38] Näpfchen mit Quecksilber vorgerichtet war, in Berührung gesetzt werden konnten.

957. Bei dieser Vorrichtung fand keine chemische Wirkung statt, bevor die Platten in Verbindung gesetzt waren. Allein bei Vollziehung des Contacts kam ein Funke zum Vorschein**) und die Lösung wurde sogleich zersetzt. Bei Aufhebung des Contacts wurde wieder der gewöhnliche Funke erhalten und die Zersetzung hörte auf. Klar ist, dass hier der Funke vor der Vollziehung des Metallcontacts entstanden sein muss, denn er ging durch eine Luftschicht, und ebenso muss er vor der elektrolytischen Wirkung übergesprungen sein, denn diese konnte nicht eintreten, bevor der Strom überging, und der Strom konnte nicht übergehen, bevor der Funke erschien. Hierdurch, glaube ich, ist es genugsam bewiesen, dass, so wie das Zink und das Wasser durch ihre gegenseitige Einwirkung die Elektricität des Apparats erzeugen, sie auch durch ihre erste gegenseitige Berührung in einen kräftigen Spannungszustand versetzt werden (951), welcher, obschon nicht fähig, eine wirkliche Zersetzung des Wassers zu verursachen, doch im Stande ist, einen elektrischen Funken zwischen dem Zink und einem geeigneten Entlader überspringen zu lassen, sobald der Abstand dazu klein genug ist. Der Versuch beweist die directe Erzeugung eines elektrischen Funkens durch rein chemische Kräfte.

958. Mit der Hervorbringung dieses Funkens durch ein einzelnes Plattenpaar sind jedoch einige Umstände verknüpft, die man kennen muss, wenn der Versuch gelingen soll. Wenn die amalgamirten Berührungsflächen ganz [39] blank und trocken sind, ist der Funke bei Vollziehung des Contacts ebenso glänzend, wenn nicht glänzender als bei Aufhebung desselben. Befindet sich dagegen auf der Quecksilberoberfläche

---

*) Gebraucht man Salpeter-Schwefelsäure, so ist der Funke kräftiger, allein es können dann locale chemische Actionen eintreten, die, ohne den Metallcontact zu erfordern, fortdauern.

**) Es ist allgemein angenommen worden, dass bei Schliessung einer einfachen Kette kein Funken entstehe; allein die bereits in diesem Aufsatz aufgestellten Beobachtungen führten mich darauf, einen solchen zu erwarten. Der Verbindungsdraht muss indess kurz sein, denn bei Anwendung eines langen Drahtes treten Umstände ein, die einen grossen Einfluss auf den Funken ausüben.

ein Häutchen von Oxyd oder Schmutz, so ist der erste Funke oft schwach oder er bleibt ganz aus, während man bei Aufhebung des Contacts einen hellen Funken bekommt. Giesst man etwas Wasser auf das Quecksilber, so verliert der Funke bedeutend an Glanz, allein ganz regelmässig, sowohl bei Vollziehung als bei Aufhebung des Contacts. Macht man die Berührung zwischen blankem Platin, so ist der Funke auch sehr klein, allein gleichmässig auf beiden Wegen. Indess ist der wahre elektrische Funke sehr klein, und wenn man Quecksilberflächen anwendet, wird der grösste Theil des Lichtes von der Verbrennung dieses Metalls erzeugt. Die mit der Verbrennung des Quecksilbers verknüpften Umstände sind am günstigsten bei Aufhebung des Contacts; denn der Act der Trennung legt blanke Metallflächen bloss, während bei Vollziehung des Contacts oft eine dünne Schicht von Oxyd oder Schmutz dazwischen kommt. Daraus ist die allgemeine Meinung entsprungen, dass der Funke nur bei Aufhebung des Contacts erscheine.

---

959. In Bezug auf die andere Klasse von Fällen, nämlich die, wo eine chemische Verwandtschaft ausgeübt wird (947), aber keine Fortführung der Kraft in die Ferne stattfindet und kein elektrischer Funke erzeugt wird, ist einleuchtend, dass bei solchen Verbindungen Kräfte der intensivsten Art wirksam und auf irgend eine Weise in ihrer Wirksamkeit balancirt sein müssen, da diese Kräfte so unmittelbar und ausschliesslich gegen einander gerichtet sind, dass keine Anzeichen von dem mächtigen Elektricitätsstrom, den sie erzeugen können, zum Vorschein kommen, wiewohl derselbe Endzustand der [**40**] Dinge erhalten wird, wie wenn ein Strom übergegangen wäre. Es war, glaube ich, *Berzelius*, welcher zuerst die Wärme- und Lichtentwicklung bei Verbrennungen als Folgen dieser Aeusserungsweisen der elektrischen Kräfte der sich verbindenden Theilchen ansah. Allein wir bedürfen einer genaueren und ausgedehnteren Kenntniss von der Natur der Elektricität und von der Art, wie sie den Atomen der Materie beigesellt ist, ehe wir die Wirkung dieser die Atome so vereinigenden Kraft einsehen und die Natur des grossen Unterschiedes, welchen sie in den beiden soeben unterschiedenen Wirkungsweisen darbietet, begreifen können. Wir können

uns Gedanken darüber machen, aber diese sind zur Zeit unter die grosse Masse zweifelhafter Kenntnisse (876) zu rechnen, welche wir eher zu verringern als zu vermehren suchen müssen; denn die vielen Widersprüche in diesen Kenntnissen selbst zeigen, dass sich nur ein kleiner Theil von ihnen zuletzt als wahr erweisen kann.

960. Von den beiden Wirkungsweisen der chemischen Verwandtschaft ist es wichtig zu bemerken, dass die, welche den elektrischen Strom erzeugt, ebenso bestimmt in ihren Wirkungen ist als die, welche die gewöhnlichen chemischen Verbindungen hervorbringt, so dass, wenn man die Erzeugung oder Entwicklung der Elektricität bei Verbindungen oder Zersetzungen untersucht, es nöthig ist, nicht bloss gewisse, von einem Elektricitätsstrom abhängige Effecte zu beachten, sondern auch deren Menge; und wiewohl in einzelnen Fällen von chemischer Action die dabei thätigen Kräfte zum Theil auf die eine, zum Theil auf die andere Weise ausgeübt werden, so sind es doch nur die zur Erzeugung des Stromes wirksamen, welche eine Beziehung zur Volta'schen Action haben. So sind, wenn sich Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser verbinden, elektrische Kräfte von der ungeheuersten Grösse thätig (861. 873); allein auf welche erdenkliche Weise auch bis jetzt die Flamme, welche sie bei ihrer energischen Verbindung erzeugen, [**41**] untersucht worden ist, so hat man doch nur höchst geringe Spuren von jenen Kräften aufgefunden. Diese Spuren können daher nicht als Beweise von der Natur der Wirkung angesehen werden, sondern sind nur zufällig und in Bezug auf die thätigen Kräfte unvergleichlich klein; sie geben keinen Aufschluss über die Art, wie die Theilchen auf einander wirken, oder wie ihre Kräfte zuletzt angeordnet werden.

961. Dass solche chemischen Actionen keinen elektrischen Strom erzeugen, stimmt völlig mit dem, was wir vom Volta'schen Apparate wissen, bei welchem es wesentlich ist, dass eines der sich verbindenden Elemente einen Theil von einem elektrolytischen Leiter ausmache oder in directer Beziehung zu ihm stehe (921. 923). Dass solche Fälle keine freie Spannungs-Elektricität erzeugen und dass sie dagegen, wenn sie in Volta'sche Actionen verwandelt werden, einen Strom liefern, in welchem die entgegengesetzten Kräfte einander zu neutralisiren vermögen, beweist die Gleichheit der Kräfte in den gegen einander wirkenden

Körpertheilchen, und deshalb die Gleichheit von elektrischen Kräften in denjenigen Quantitäten der Substanzen, welche elektro-chemische Aequivalente genannt werden (824). Dieses ist ein fernerer Beweis, dass die elektro-chemische Action (783 etc.) bestimmter Natur ist, und dass die chemische Verwandtschaft und die Elektricität ein und dieselbe Kraft ausmachen (917 etc.).

962. Die directe Beziehung der Wirkungen, welche in der Volta'schen Säule an dem Orte der experimentellen Zersetzung ausgeübt werden, zu den chemischen Verwandtschaften, die an dem Orte der Erregung thätig sind (891. 917), giebt eine sehr einfache und natürliche Ansicht von der Ursache, weshalb die entwickelten Körper oder Ionen in gewissen Richtungen wandern; denn nur wenn sie in diesen Richtungen wandern, sind ihre Kräfte im Stande, neben den überlegenen Kräften, die an dem Orte, wo die Wirkung des Ganzen bedingt wird, [**42**] vorwalten, zu bestehen und sie zu compensiren (wenigstens in der Richtung). Wenn z. B. in einer Voltaschen Kette, deren Thätigkeit durch die Anziehung des Zinks zum Sauerstoff des Wassers bedingt wird, das Zink von rechts nach links wandert, so wird jedes andere in die Kette eingeschlossene Kation, welches ein Theil eines Elektrolyts ist oder in dem Moment einen Theil eines solchen ausmacht, sich auch von der Rechten zur Linken bewegen; und wie der Sauerstoff des Wassers sich, vermöge seiner natürlichen Verwandtschaft zum Zink, von der Linken zur Rechten bewegt, so wird auch jeder andere Körper, der in dieselbe Klasse gehört (d. h. jedes andere Anion) und zur Zeit unter seiner Herrschaft steht, sich von der Linken zur Rechten bewegen.

963. Dieses lässt sich durch Fig. 28 erläutern, wo der doppelte Kreis eine geschlossene Volta'sche Kette vorstellen mag, deren Kräfte bestimmt sind, wenn wir für einen Moment annehmen, das Zink *b* und das Platin *c* seien Platten von den auf das Wasser *d*, *e* und andere Substanzen einwirkenden Metallen, deren Wirksamkeit jedoch durch Anwendung einer Batterie bei *a* (989) so verstärkt worden, dass sie verschiedene Zersetzungen hervorbringen. Diese Annahme ist erlaubt, weil die Wirkung der Batterie nur in einer Wiederholung dessen besteht, was zwischen *b* und *c* vorgeht, im Falle *b* und *c* wirklich nur ein einfaches Plattenpaar ausmachen. Das Zink *b* und der Sauerstoff *d* suchen sich, vermöge ihrer gegenseitigen Verwandtschaft, mit einander zu verbinden;

allein da der Sauerstoff bereits mit dem Wasserstoff *e* verbunden ist und die ihm innewohnenden chemischen Kräfte zur Zeit neutralisirt sind durch die des Wasserstoffs, so muss dieser Wasserstoff *e* den Sauerstoff *d* verlassen und in Richtung des Pfeiles vorschreiten; sonst kann das Zink *b* sich nicht in derselben Richtung bewegen, um sich mit dem Sauerstoff *d* zu verbinden, noch kann sich der Sauerstoff *d* in der entgegengesetzten [**43**] Richtung bewegen, um sich mit dem Zink *b*

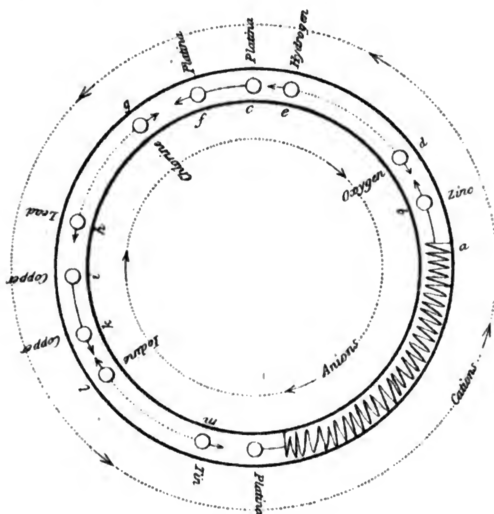


Fig. 28.

zu verbinden, da die Relation der ähnlichen Kräfte von *b* und *e* zu den entgegengesetzten Kräften von *d* dieses verhindert. Sowie der Wasserstoff *e* vorrückt und bei dem einen Theil der Kette ausmachenden Platin *ef* anlangt, theilt er durch dieses seine elektrischen oder chemischen Kräfte dem nächsten Elektrolyt in der Kette mit, nämlich dem geschmolzenen Chlorblei *gh*, dessen Chlor, in Uebereinstimmung mit der Richtung des Sauerstoffs, bei *d* wandern muss, denn es hat die Kräfte zu compensiren, die in seinem Theil der Kette

gestört sind durch den überwiegenden Einfluss der durch die Batterie *a* unterstützten Kräfte zwischen dem Sauerstoff und Zink bei *d*, *b*; und aus einem ähnlichen Grunde muss das Blei in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung wandern, damit es zu dem ersten bewegenden Körper seiner eigenen Klasse, nämlich dem Zink *b*, in richtige Relation komme. Wenn Kupfer von *i* bis *k* in den Bogen kommt, wirkt es, wie es früher das Platin that, und wenn bei *l*, *m* ein anderer Elektrolyt, z. B. Jodzinn, vorhanden ist, so muss das Jod *l*, als ein Anion, sich übereinstimmend mit dem erregenden Anion, nämlich dem Sauerstoff *d* bewegen, und das Kation Zinn *m* wandert in Uebereinstimmung mit den übrigen Kationen *b*, *e* und *h*, damit längs dem ganzen Bogen die chemischen Kräfte sowohl ihrer Richtung als ihrer Menge nach im Gleichgewicht seien. Sind die Anionen fähig, bei ihrer Circulation sich mit den Metallen an den Anoden der respectiven Elektrolyte zu verbinden, wie es beim Platin *f* und beim Kupfer *k* der Fall sein würde, so werden diese Körper Theile der Elektrolyte und wandern sogleich unter dem Einfluss des Stromes; allein wegen ihrer Relation zum Zink *b* ist es offenbar unmöglich, dass sie in anderer Richtung wandern können als in der, welche mit dessen Lauf übereinstimmt, und deshalb können sie nicht anders als von der Anode zu der Kathode überzugehen suchen.

[44] 964. Bei einem Kreise wie der gezeichnete lassen sich daher alle bekannten Anionen innerhalb und alle Kationen ausserhalb zusammenstellen. Wenn irgend eine Anzahl derselben als Ionen in die Constitution der Elektrolyte eintritt und sie, einen Bogen bildend, gleichzeitig einem gemeinschaftlichen Strom unterworfen sind, so müssen die Anionen, in Uebereinstimmung mit einander, in der einen Richtung und die Kationen in der entgegengesetzten wandern. Noch mehr! Es müssen äquivalente Mengen dieser Körper in entgegengesetzten Richtungen wandern. Das Vorrücken von jeden 32,5 Theilen Zink *b* muss begleitet sein von einem Zurückweichen von 8 Theilen Sauerstoff bei *d*, von 36 Theilen Chlor bei *g*, von 126 Theilen Jod bei *l*, sowie von einem Vorschreiten elektro-chemischer Aequivalente von Wasserstoff, Blei, Kupfer und Zinn bei *e*, *h*, *k* und *m*.

---

965. Nimmt man den gegenwärtigen Aufsatz für einen richtigen Ausdruck der Thatsachen, so wird er doch nur eine Bestätigung gewisser allgemeiner Ansichten sein, welche *Humphry Davy* in seiner *Baker*'schen Vorlesung von 1806 ausgesprochen*) und i. J. 1826 in einer anderen *Baker*'schen Vorlesung verbessert aufgestellt hat**). Sein allgemeiner Satz ist der: Chemische und elektrische Anziehungen werden durch die nämliche Ursache erzeugt, die in dem einen Fall auf Theilchen, in dem anderen auf Massen von Substanz einwirkt; und ein und dieselbe Eigenschaft, verschiedentlich abgeändert, ist die Ursache aller Erscheinungen bei den verschiedenen Volta-schen Combinationen***). Diesen Satz halte ich für wahr; allein indem ich ihn annehme und vertheidige, [45] muss ich mich gegen die Voraussetzung verwahren, als wollte ich Allem, was damit in jenen beiden Aufsätzen verknüpft ist, beistimmen, oder die Experimente, welche daselbst als entscheidende Beweise der Wahrheit des Satzes angeführt werden, gutheissen. Wäre dieses meine Meinung gewesen, würde ich diese Untersuchungen nicht unternommen haben. Vielleicht glauben Einige, ich wäre verpflichtet gewesen, jene Aufsätze durchzugehen, das, was ich anerkenne, von dem, was ich verwerfe, zu unterscheiden und für beide Theile gute experimentelle oder theoretische Beweise anzuführen; allein dann wäre ich auch gezwungen gewesen, Alles, was für und wider die Nothwendigkeit des Metallcontacts, für und wider den Ursprung der Volta'schen Elektricität bei chemischen Actionen geschrieben worden ist, ebenfalls zu recensiren, und diese Arbeit mochte ich nicht im gegenwärtigen Aufsatz unternehmen†).

---

*) Philosoph. Transact. 1807.

**) Ibid. 1826, p. 383.

***) Ibid. 1826, p. 389.

†) Ich beabsichtigte früher in einer Anmerkung sämmtliche Aufsätze derjenigen Physiker aufzuführen, welche den Ursprung der Elektricität in der Volta'schen Säule von dem Contact oder von der chemischen Action oder von beiden Ursachen ableiten; allein nach dem Erscheinen des ersten Theils von Hrn. *Becquerel*'s wichtigem und werthvollem Traité de l'Electricité et du Magnétisme hielt ich es für besser, hinsichtlich dieser Citate und der von jenen Physikern aufgestellten Ansichten auf dieses Werk zu verweisen. Man sehe S. 86, 91, 104, 110, 112, 117, 118, 120, 151, 152, 224, 227, 228, 232, 233, 252, 255, 257, 258, 290 u. s. w. — 3. Juli 1834.

[222]

2. Ueber die zur Elektrolysirung nothwendige Intensität.

966. Zum Verständniss mancher Umstände bei der Voltaschen Action wurde erfordert, womöglich entscheidend zu bestimmen, ob Elektrolyte der Wirkung eines elektrischen Stromes unterhalb einer gewissen Intensität widerstehen können? — ob die Intensität, bei welcher der Strom zu wirken aufhört, gleich sei für alle Körper? — und ob die so der Elektrolysirung widerstehenden Körper, da sie nicht mehr den elektrischen Strom als Elektrolyte leiten, denselben nach Art der Metalle vermitteln oder ob sie sich als vollkommene Isolatoren verhalten?

967. Aus den (904. 906) beschriebenen Versuchen ist einleuchtend, dass verschiedene Körper mit sehr verschiedener Leichtigkeit zersetzt werden, und dass sie anscheinend zu ihrer Zersetzung Ströme von verschiedener Intensität erfordern, indem sie einigen widerstehen, anderen unterliegen. Allein es war nothwendig, durch sehr sorgfältige und besondere Versuche auszumachen, ob ein Strom wirklich durch einen Elektrolyt gehen könne, ohne ihn zu zersetzen (910).

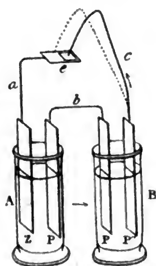


Fig. 29.

968. Es wurde die Vorrichtung Fig. 29 hergestellt, bestehend aus zwei Glasgefässen mit verdünnter Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,25. Die Platte Z war amalgamirtes Zink, verbunden durch den Platindraht a mit der Platinplatte e. Der Platindraht b verband die beiden Platinplatten PP' und der Platindraht c sass an der Platinplatte P''. Auf die Platte e war ein [223] mit Jodkalium-Lösung befeuchtetes Papier gelegt. Der Draht c war so gebogen, dass man ihn nach Belieben mit seinem Ende auf diesem Papier ruhen und dann durch die Jodabscheidung den etwaigen Durchgang eines Stromes angeben, oder, nachdem er in die punktirte Lage gebracht, in directe Verbindung mit der Platinplatte treten und so die Elektricität ohne bewirkte Zersetzung überleiten lassen konnte. Der Zweck dabei war, durch die Wirkung der Säure auf das amalgamirte Zink im ersten Gefäss einen Strom zu erregen, ihn mittelst der Platin-Elektrode durch die Säure im zweiten Gefäss zu leiten

(damit seine etwaige wasserzersetzende Kraft beobachtet werden könnte) und seine Anwesenheit nach Belieben durch die Zersetzung bei *e* zu ermitteln, ohne ihm beständig das Hinderniss entgegenzusetzen, welches entstanden sein würde, wenn man ihn dort fortwährend eine Zersetzung hätte bewirken lassen. Zu Anfang des Versuchs wurde der Draht *c* auf das Papier gesetzt, wo dann bei *e* eine Zersetzung eintrat, und darauf wurde er auf dem entblössten Theil der Platte *e* stehen gelassen, so dass eine beständige metallische Berührung stattfand.

969. Nach mehreren Stunden wurde das Drahtende wieder auf das Probepapier bei *e* gestellt; es trat eine Zersetzung ein und der Uebergang des Stromes war also vollkommen erwiesen. Nur war der Strom nun, verglichen mit seiner Stärke zu Anfang des Versuchs, sehr schwach in Folge eines besonderen Zustandes, welchen die Metallflächen im zweiten Gefässe angenommen hatten und vermöge dessen sie dem Durchgang des Stromes einen Widerstand entgegensetzten (1040). Indess erwies sich durch die Zersetzung, dass dieser Zustand der Platten im zweiten Gefässe nicht fähig war, den im ersten Gefäss erregten Strom ganz zu hemmen, und weiter war nichts in der gegenwärtigen Untersuchung zu ermitteln nothwendig.

970. Von Zeit zu Zeit wurde dieser Apparat untersucht; [**224**] allein zwölf Tage lang, während dessen das Wasser im zweiten Gefäss beständig seiner Wirkung ausgesetzt gewesen war, fand immer eine Circulation von einem elektrischen Strome statt. Ungeachtet dieser langen Zeit kam nicht die geringste Anzeige von Gasblasen auf einer der Platten in diesem Gefässe zum Vorschein. Hieraus schliesse ich, dass wirklich ein Strom übergegangen war, aber einer von geringerem Stärkegrad als der, bei welchem die Bestandtheile des Wassers ohne Hülfe einer secundären Kraft, wie sie aus der Verbindbarkeit derselben mit der Substanz der Elektroden oder mit der umgebenden Flüssigkeit entspringt, sich trennen.

971. Man könnte meinen, Sauerstoff und Wasserstoff wären in so geringen Mengen entwickelt worden, dass sie sich gänzlich in Wasser lösten und endlich an der Oberfläche entwichen oder sich wieder zu Wasser vereinigten. Dass der Wasserstoff so gelöst werden könne, zeigte sich im ersten Gefäss; denn nach mehreren Tagen erschienen auf einem Glasstabe, der zur Auseinanderhaltung des Zinks und Platins eingesteckt

worden war, und auf dem Platin selbst allmählich kleine Gasblasen, und diese bestanden aus Wasserstoff. Ihre Entstehung war folgende: das Zink, ungeachtet seiner Amalgamation, erlitt eine kleine directe Einwirkung von der Säure, wodurch von seiner Oberfläche beständig ein kleiner Strom von Gasblasen aufstieg; ein kleiner Theil dieses Wasserstoffs löste sich allmählich in verdünnter Säure und wurde zum Theil an der Oberfläche des Stabes und der Platte in Freiheit gesetzt, gemäss der wohl bekannten Einwirkung solch starrer Körper auf Lösungen von Gasen (623 etc.).

972. Allein wären im zweiten Gefässe die Gase durch Zersetzung des Wassers entwickelt und hätten sie gesucht sich zu lösen, so würde auch mit allem Grund zu erwarten gewesen sein, dass einige Blasen an den Elektroden zum Vorschein gekommen wären, besonders an der negativen, wenn auch nur wegen deren Wirkung [**225**] als ein fester Kern auf die vermeintliche Lösung. Allein es erschien selbst nach zwölf Tagen keine Blase.

973. Sobald indess nur einige Tropfen Salpetersäure in das Gefäss *A* (Fig. 29) geschüttet wurden, waren die Resultate ganz anders. In weniger als fünf Minuten erschienen dann Gasblasen an den Platten *P'* und *P''* im zweiten Gefäss. Um zu beweisen, dass dieses die Wirkung des elektrischen Stromes sei (dessen Uebergang zugleich aus der Probe bei *e* hervorging), wurde die Verbindung bei *e* unterbrochen, die Platten *P' P''* von Blasen gereinigt und 15 Minuten lang in der Säure des Gefässes *B* gelassen. Während dieser Zeit erschienen keine Blasen auf ihnen. Allein nach Wiederherstellung der Verbindung bei *e* verstrich nicht eine Minute, als schon Gas auf den Platten erschien. Es ist also vollkommen bewiesen, dass der im Gefäss *A* durch verdünnte Schwefelsäure mit Zusatz von etwas Salpetersäure erregte Strom Intensität genug besass, um die chemische Verwandtschaft zwischen dem Sauerstoff und Wasserstoff des Wassers im Gefässe *B* zu überwinden, während der durch Schwefelsäure allein erregte Strom nicht stark genug dazu war.

974. Als eine starke Lösung von Aetzkali in dem Gefässe *A* zur Erregung des Stromes angewandt wurde, fand sich durch die Zersetzung bei *e*, dass wirklich ein Strom überging. Allein er hatte nicht Stärke genug, um das Wasser im Gefäss *B* zu zersetzen. Denn wiewohl der Apparat vierzehn Tage stehen blieb und während der ganzen Zeit Beweise

von dem Uebergange des Stromes gab, so erschien doch nicht das mindeste Gas an den Platten $P' P''$ noch sonst eine Anzeige von geschehener Wasserzersetzung.

975. Nun wurde mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron experimentirt, um zu ermitteln, ob zu dessen Zersetzung auch eine gewisse elektrolytische Intensität erforderlich sei, wie es soeben für das Wasser festgestellt [**226**] worden (974). Der Apparat war wie Fig. 30 eingerichtet. *P* ist eine Platin- und *Z* eine Zinkplatte, beide eingetaucht in eine Kochsalzlösung; *a* und *b* sind Platinplatten, die durch Platindrähte (ausgenommen in dem Galvanometer *g*) mit *P* und *Z* verbunden sind, *c* ist ein Verbindungsdraht aus Platin, der mit seinen Enden entweder auf die Platten *a* und *b* oder auf die darauf liegenden, mit Lösungen getränkten Papiere gesetzt wird, so dass man den Strom entweder ohne Zersetzung oder mit einer oder zwei Zersetzungen, wie es das Bedürfniss erforderte, übergehen lassen konnte. Um mit den Anoden und Kathoden an den Zersetzungsstellen wechseln zu können, wurde dem Apparat zuweilen die Einrichtung Fig. 31 gegeben. Hier wurde nur eine Platinplatte *c* angewandt und beide Papierstücke, auf denen die Zersetzung vorgenommen werden sollte, wurden auf dieselbe gelegt; die Drähte von *P* und *Z* standen entweder auf diesen Papierstücken oder auf der Platte *c*, je nachdem der Strom mit oder ohne Zersetzung der Lösungen erforderlich war.

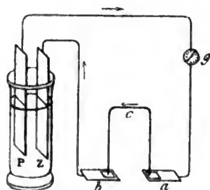


Fig. 30.

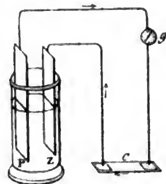


Fig. 31.

976. Als an eine Zersetzungsstelle eine Lösung von Jodkalium und an die andere eine von schwefelsaurem Natron gebracht wurde, so dass der elektrische Strom zugleich durch beide Lösungen gehen musste, wurde die Jodidlösung langsam zersetzt unter Abscheidung von Jod an der Anode und von Alkali an der Kathode; allein die Lösung von schwefelsaurem Natron gab keine Anzeichen von Zersetzung, schied weder Alkali noch Säure aus. Als die Drähte so gestellt wurden, dass die Jodidlösung allein der Wirkung des Stromes ausgesetzt war (900), wurde sie rasch

und mächtig zersetzt; allein als ich den Drähten eine solche Stellung gab, dass bloss das Glaubersalz unter der Wirkung war, widerstand es auch jetzt der Zersetzung. Endlich wurde der Apparat, so eingerichtet, zwölf Stunden lang unter einer Glasglocke stehen gelassen, während welcher ganzen Zeit der Strom [227] fortwährend durch die Glaubersalzlösung ging, die nur in zwei Lagen Lackmus- und Curcumä-Fliesspapier enthalten war. Nach Verlauf dieser Zeit ergab sich aus der Zersetzung der an der zweiten Zersetzungsstelle befindlichen Jodidlösung, dass der Strom noch überging und zwölf Stunden lang übergegangen war, doch hatte sich keine Spur von Säure oder Alkali aus dem schwefelsauren Natron abgeschieden.

977. Aus diesen Versuchen kann, glaube ich, geschlossen werden, dass eine Lösung von schwefelsaurem Natron einen Elektricitätsstrom zu leiten vermag, welcher unfähig ist, dieses Salz zu zersetzen; dass dieses Salz im Zustande der Lösung, wie das Wasser, eine gewisse elektrolytische Intensität zu seiner Zersetzung erfordert, und zwar eine weit höhere, als das Jodkalium in einem ähnlichen Zustand von Lösung.

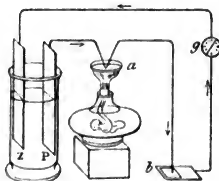


Fig. 32.

978. Ich experimentirte nun mit Körpern, die durch Schmelzung zersetzbar gemacht werden, und zwar zuerst mit Chlorblei. Der Strom wurde durch Schwefelsäure, ohne Salpetersäure, zwischen einer Zink- und einer Platinplatte erregt (Fig. 32) und dann successiv geleitet durch etwas Chlorblei, geschmolzen auf Glas bei *a*, durch ein mit Jodkaliumlösung befeuchtetes Papier bei *b* und durch ein Galvanometer bei *g*. Der Draht *a b* war von Platin. Bei dieser Vorrichtung zeigten die Zersetzung bei *b* und die Ablenkung bei *g*, dass ein Strom überging, allein bei *a* kam keine Zersetzung zum Vorschein, selbst nicht, als bei *b* eine metallische Communication hergestellt ward. Der Versuch wurde mit gleichem Erfolge mehrmals wiederholt und ich schliesse daraus, dass in diesem Falle der Strom nicht intensiv genug war, um das Chlorblei zu zersetzen, und ferner, dass das geschmolzene Chlorblei wie das Wasser (974) einen elektrischen Strom zu leiten vermag, der nicht so intensiv ist, als zu seiner Zersetzung erfordert wird.

979. Nun wurde Chlorsilber statt des Chlorbleis [228]

bei *a* (Fig. 32) angebracht. Jetzt zeigte sich eine sehr rasche Zersetzung der Jodkalium-Lösung bei *b* und, als daselbst eine metallische Communication hergestellt wurde, eine sehr beträchtliche Ablenkung der Galvanometernadel bei *g*. Es schien auch Platin an der Anode des geschmolzenen Chlorsilbers bei *a* gelöst zu werden und alle Anzeichen einer daselbst eingetretenen Zersetzung waren sichtbar.

980. Ein fernerer Beweis von der Zersetzung wurde auf folgende Weise erhalten. Ich brachte die Platindrähte in dem geschmolzenen Chlorid bei *a* sehr nahe an einander und liess sie so, während bei *b* eine metallische Communication hergestellt war. Die Ablenkung des Galvanometers zeigte den Uebergang eines Stromes an, eines zwar schwachen, aber constanten. Nach einer oder zwei Minuten wurde die Nadel indess plötzlich sehr heftig ergriffen und sie zeigte einen ebenso starken Strom an, wie wenn bei *a* Metallcontact stattgefunden hätte. Und wirklich war dieses auch der Fall, denn das durch den Strom reducirte Silber war in langen zarten Nadeln krystallisirt, die zuletzt die metallische Communication herstellten; und sowie sie einen kräftigeren Strom durchliessen als das geschmolzene Chlorid, so bewiesen sie zugleich, dass das Chlorid eine elektro-chemische Zersetzung erlitten hatte. Hieraus erhellt, dass der Strom, welcher durch verdünnte Schwefelsäure zwischen Zink und Platin erregt wird, eine grössere Intensität besitzt, als zur Elektrolysirung von geschmolzenem Chlorsilber, wenn es sich zwischen Platin-Elektroden befindet, erfordert wird, obgleich er nicht intensiv genug ist, um unter denselben Umständen Chlorblei zu zersetzen.

981. Ein Tropfen Wasser, statt der geschmolzenen Chloride bei *a* angebracht, zeigte wie in dem früheren Falle (970), dass es einen zu seiner Zersetzung unzulänglichen Strom leiten könne, denn zugleich trat nach einiger Zeit bei *b* eine Zersetzung der Jodidlösung [**229**] ein. Allein seine Leitungsfähigkeit war viel geringer als die des geschmolzenen Chlorbleis (978).

982. Geschmolzener Salpeter leitete etwas besser. Ich vermochte nicht mit Gewissheit zu entscheiden, ob er elektrolysirt wurde; allein ich vermuthe nicht, denn am Platin an der Kathode fand keine Entfärbung statt. Wäre Schwefel-Salpetersäure in dem Erregungsgefässe angewandt worden, würden Salpeter und Chlorblei eine Zersetzung erlitten haben, wie das Wasser (906).

983. Diese Beispiele von Leitung ohne Zersetzung und die Nothwendigkeit einer gewissen elektrolytischen Intensität zur Trennung der Ionen verschiedener Elektrolyte stehen in unmittelbarem Zusammenhange mit den Versuchen und Resultaten, die im § 10 der vierten Reihe dieser Untersuchungen (418. 423. 444. 449)*) gegeben worden sind. Allein es ist sowohl in Bezug auf den ersten Ursprung des elektrischen Stromes als auf die Weise, in welcher dieser durch die Dazwischenkunft grösserer oder kleiner Strecken schlechter, entweder zersetzbarer oder nicht zersetzbarer Leiter geschwächt wird, eine genauere Kenntniss der Natur der Intensität erforderlich, ehe jener Zusammenhang im Einzelnen und vollständig verstanden werden kann.

984. Beim Wasser scheinen die bis jetzt von mir angestellten Versuche zu zeigen, dass, wenn der elektrische Strom auf eine geringere als die zur Zersetzung desselben erforderliche Intensität geschwächt worden ist, der Grad der Leitung derselbe bleibt, es mag Schwefelsäure oder irgend einer der vielen Körper, welche seine Ueberführungskraft als Elektrolyt abändern, zugegen sein oder nicht; oder mit anderen Worten, dass die für das Wasser erforderliche elektrolytische Intensität gleich ist, das Wasser mag rein oder durch Zusatz einer jener Substanzen leitender gemacht worden sein; und dass das Wasser, es mag rein oder gesäuert sein, für Ströme von geringerer [**230**] Intensität als die eben genannte ein gleiches Leitungsvermögen besitzt. Ein Apparat wie Fig. 29 (S. 144) wurde zusammengestellt, mit Schwefelsäure im Gefässe *A* und reinem destillirten Wasser im Gefässe *B*. Aus der Zersetzung bei *e* schien es, wie wenn das Wasser für einen Strom von so geringer Intensität, dass er keine Zersetzung bewirkt, ein besserer Leiter sei als verdünnte Schwefelsäure. Ich bin jedoch geneigt, diese scheinbar bessere Leitung des Wassers von Veränderungen in jenem eigenthümlichen, weiterhin (1040) beschriebenen Zustande der Platin-Elektroden herzuleiten, welchen diese, soweit ich sehe, in verdünnter Schwefelsäure in höherem Grade annehmen als in reinem Wasser. Das den Säuren, Alkalien, Salzen und anderen gelösten Körpern eigenthümliche Vermögen, die Leitungsfähigkeit zu erhöhen, scheint nur in den Fällen, wo der dem Strom unterworfene Elektrolyt eine Zersetzung erleidet, Stand zu halten und dagegen allen

*) Klassiker, Heft 86 S. 48. 49 und 55. *Pogg.* Ann. XXXI.

Einfluss zu verlieren, wenn der durchgelassene Strom zu schwach ist, um eine chemische Veränderung zu bewirken. Wahrscheinlich besitzt ein Elektrolyt im starren Zustande (419) ein gleiches Leitungsvermögen wie im flüssigen Zustande für Ströme von geringerer als der erforderlichen elektrolytischen Intensität.

985. Elektricitätsströme, hervorgebracht durch weniger als acht bis zehn Plattenpaare (series of voltaic elements), lassen sich auf die Intensität, bei welcher sie vom Wasser ohne Zersetzung geleitet werden, dadurch zurückführen, dass man sie durch drei oder vier Gefässe leitet, worin Wasser zwischen Platinflächen enthalten ist. Die Principien der Schwächung (principles of interference), auf denen diese Wirkungen beruhen, werden weiterhin beschrieben werden (1009. 1018); das Verfahren kann nützlich sein, um Ströme von Normalstärke zu erhalten, und ist wahrscheinlich auf Batterien von jeglicher Zahl von Plattenpaaren anwendbar.

[**231**] 986. Da wir aller Wahrscheinlichkeit nach in Zukunft finden werden, dass alle Elektrolyte einen elektrischen Strom von gewisser Intensität zu ihrer Zersetzung erfordern, sie aber in dem dazu erforderlichen Grad von Intensität verschieden sind, so wird es wünschenswerth, sie nach dem Grade ihrer elektrolytischen Intensitäten in einer Tafel zusammen zu stellen. Ehe aber eine solche Tafel construirt werden kann, müssen jedoch Untersuchungen über diesen Punkt sehr weit ausgedehnt und darin eine grössere Zahl von Körpern eingeschlossen werden, als bisher erwähnt wurde. Bei solchen Versuchen wird es besonders nützlich sein, die Natur der angewandten Elektroden zu beschreiben, oder womöglich solche auszuwählen, welche, wie Platin und Graphit, in gewissen Fällen nicht fähig sind, die Trennung der abzuscheidenden Ionen zu unterstützen (913).

987. Von den beiden Arten, auf welche Körper die elektrischen Kräfte zu leiten vermögen, nämlich der, welche die Metalle so charakteristisch zeigen, und der, welche mit einer Zersetzung begleitet ist, scheint die erste allen Körpern gemein zu sein, wiewohl in einem fast unendlichen Grad von Verschiedenheit; die zweite aber ist bis jetzt bloss bei den Elektrolyten angetroffen. Es ist jedoch möglich, dass man sie künftig auch bei den Metallen auffinden werde; denn deren Fähigkeit, ohne Zersetzung zu leiten, kann vielleicht mit Recht davon abgeleitet werden, dass sie zu ihrer

Zersetzung eine sehr hohe elektrolytische Intensität erfordern.

987½. Der Satz, dass eine gewisse elektrolytische Intensität nothwendig erforderlich ist, wenn eine Zersetzung eintreten soll, ist von grosser Wichtigkeit bei allen Betrachtungen über die wahrscheinlichen Wirkungen schwacher Ströme, wie sie z. B. durch natürliche Thermo-Elektricität oder natürliche Volta'sche Ketten hervorgerufen werden. Denn um eine Zersetzung oder Verbindung zu bewirken, muss der Strom nicht bloss da [**232**] sein, sondern auch eine gewisse Intensität haben, ehe er die ruhenden, ihm sich widersetzenden Verwandtschaften überwältigen kann, sonst wird er geleitet werden und keine permanenten Effecte bewirken. Andererseits sind nun auch die Grundsätze einleuchtend, nach denen man eine entgegenwirkende Action durch die Juxtaposition solcher Körper, die nicht genug Affinität haben, um direct auf einander einzuwirken (913), wird so schwächen können, dass ein sehr schwacher Strom im Stande ist, chemische Veränderungen herbeizuführen.

988. Indem ich diesen Abschnitt über die zur Elektrolysirung nothwendige Intensität beende, kann ich nicht umhin, über die Intensität überhaupt den folgenden beachtenswerthen Schluss auszusprechen. Es scheint, dass ein Voltascher Strom von einer gewissen Intensität, die von der Stärke der ihn hervorrufenden chemischen Verwandtschaften abhängt (916), einen gegebenen Elektrolyt ohne Beziehung auf die Menge der durchgegangenen Elektricität zersetzen kann, indem die Intensität allein entscheidet, ob der Elektrolyt zersetzt werde oder nicht. Wenn sich dieser Schluss bestätigt, werden wir die Umstände so einrichten können, dass dieselbe Menge von Elektricität übergeht in derselben Zeit durch dieselbe Oberfläche in denselben Körper, in demselben Zustand, und dass sie dabei doch an Intensität verschieden ist und demgemäss in dem einen Falle zersetzt, in dem anderen nicht. Denn nimmt man eine Elektricitätsquelle von einer zum Zersetzen unzureichenden Intensität und ermittelt die in einer gegebenen Zeit übergegangene Elektricitätsmenge, so ist es leicht, eine andere Quelle von zureichender Intensität zu nehmen und durch Dazwischensetzung schlechter Leiter die Menge der Elektricität auf dasselbe Verhältniss wie im ersten Strom zurückzuführen, und dann werden alle Bedingungen zur Hervorbringung der beschriebenen Resultate erfüllt sein.

[233]

3. Ueber zusammengesetzte Volta'sche Ketten oder die Volta'sche Batterie.

989. Geht man von der Betrachtung einfacher Ketten (875 ff.) zu deren Vereinigung zu einer Volta'schen Batterie über, so ist einleuchtend, dass, wenn die Sachen so geordnet werden, dass zwei Gruppen von Verwandtschaften statt gegen einander, wie in Fig. 18 und 21 (880. 891), mit einander wirken müssen, sie dann statt einander zu stören, vielmehr einander unterstützen werden. Dieses ist der einfache Fall bei zwei Plattenpaaren, die zur Bildung einer Kette zusammengestellt sind. Bei solchen Anordnungen wird die Thätigkeit des Ganzen bekanntlich erhöht, und wenn man zehn oder hundert oder eine noch grössere Anzahl solcher Alternationen zweckmässig verwendet, wird die Kraft des Ganzen verhältnissmässig erhöht, und wir erhalten so jenes vortreffliche Instrument zu physikalischen Untersuchungen, die Volta'sche Batterie.

990. Aus den bereits aufgestellten Grundsätzen von der festen Wirkung ist aber klar, dass die Quantität der Elektricität in dem Strom nicht erhöht werden kann mit Vergrösserung der Quantität des Metalls, welches an jeder neuen Stelle der chemischen Action oxydirt und gelöst wird. Eine einfache Zink-Platin-Kette versetzt mittelst der Oxydation von 32,5 Gran Zink (868) ebenso viel Elektricität in den Zustand eines Stromes, als eine tausend Mal grössere Menge, oder nahe fünf Pfund desselben Metalls durch seine Oxydation in einer regulären Batterie von tausend Plattenpaaren liefern würde. Denn es ist einleuchtend, dass die Elektricität, die in der ersten Zelle vom Zink durch die Säure zum Platin geht und die von der Zersetzung einer festen Menge Wasser in dieser Zelle begleitet oder gar erzeugt wird, in der zweiten Zelle nicht vom Zink durch die Säure zum Platin gehen kann, ohne dort dieselbe Menge Wasser zu zersetzen und dieselbe Menge Zink zu oxydiren (924. 949). [234] Dasselbe geschieht in allen übrigen Zellen; in jeder muss das elektro-chemische Aequivalent Wasser zersetzt werden, ehe der Strom durch dieselbe gehen kann. Denn die Menge der durchgegangenen Elektricität und die Menge des zersetzten Elektrolyts müssen äquivalent zu einander sein. Die Wirkung einer jeden Zelle geht also nicht dahin, die in irgend einer Zelle in Bewegung gesetzte Quantität (Elektricität) zu vergrössern, sondern die-

jenige Quantität (Elektricität) forttreiben zu helfen, deren Uebergang mit der Oxydation des Zinks in dieser Zelle vereinbar ist, und in dieser Weise erhöht sie jene eigenthümliche Eigenschaft des Stromes, welche wir mit dem Namen Intensität bezeichnen, ohne die Quantität zu vermehren, welche der in jeder einzelnen Zelle der ganzen Reihe oxydirten Menge Zinks entspricht.

991. Um dieses zu beweisen, stellte ich zehn Plattenpaare von Platin und amalgamirtem Zink mit verdünnter Schwefelsäure zu einer Batterie zusammen. Als ich diese Batterie schloss, wirkten alle Platten und an den Platinflächen entwickelte sich Gas. Dieses wurde gesammelt und es fand sich, dass die Menge desselben in allen Zellen gleich war; und ebenso stand die Menge des an jeder Platinplatte entwickelten Wasserstoffs in demselben Verhältniss zur Menge des an jeder Zinkplatte gebildeten Oxyds, wie es früher bei dem Versuche mit der einfachen Kette der Fall war (864 etc.). Es war also gewiss, dass gerade so viel und nicht mehr Elektricität durch die Reihe von zehn Plattenpaaren durchgegangen war, als durch ein einziges Paar gegangen oder in Bewegung gesetzt sein würde, ungeachtet im ersten Fall eine zehn Mal grössere Menge Zink verbraucht wurde.

992. Diese Wahrheit ist auch schon längst auf einem anderen Wege bewiesen, nämlich durch die Einwirkung des entwickelten Stromes auf eine Magnetnadel. Die ablenkende Kraft eines einzigen Plattenpaares ist nämlich gleich der ablenkenden Kraft der ganzen Batterie, wenn [235] nur die angewandten Drähte dick genug sind, um den Strom eines einzigen Plattenpaares ungehindert zu leiten; allein die Ursache dieser Gleichheit konnte nicht verstanden werden, so lange die feste Wirkung und Entwicklung der Elektricität (783. 869) unbekannt war.

993. Dass die Zersetzungskraft einer Batterie die eines einzigen Plattenpaares übertrifft, ist auf zweifache Weise einleuchtend. Elektrolyte, welche durch eine so starke Verwandtschaft zusammen gehalten werden, dass sie dem einfachen Plattenpaar widerstehen, geben ihre Elemente unter dem von vielen Plattenpaaren erregten Strome aus; und ein Körper, welcher durch die Wirkung eines oder einiger weniger Plattenpaare zersetzt wird, zerfällt desto leichter in seine Ionen, als auf ihn die von einer grösseren Zahl von Plattenpaaren erregte Elektricität einwirkt.

994. Beide Wirkungen sind, glaube ich, leicht verständlich. Was auch die *Intensität* sein mag (und sie muss natürlicher Weise von der Natur der Elektricität abhängen, davon, ob diese aus einer oder mehreren Flüssigkeiten bestehe, aus Vibrationen eines Aethers oder irgend einer anderen Art oder einem Zustand von Materie), so ist doch nicht schwierig einzusehen, dass der *Grad* von Intensität, mit welchem ein Elektricitätsstrom von dem ersten Volta'schen Element entwickelt wird, eine Verstärkung erfährt, wenn dieser Strom der Wirkung eines zweiten Volta'schen Elements ausgesetzt wird; und da die Zersetzungen bloss widerstrebende Wirkungen sind, aber genau von gleicher Art wie die, welche den Strom erzeugen (917), so scheint es eine natürliche Folgerung, dass die Verwandtschaft, welche der Kraft einer einzelnen Zersetzungswirkung widerstehen kann, unfähig sei, den Kräften so vieler Zersetzungswirkungen, wie in der Volta'schen Säule gemeinschaftlich thätig sind, Widerstand zu leisten.

995. Dass ein Körper, welcher einem Strom von [**236**] schwacher Intensität unterliegt, noch leichter einem von grösserer Stärke weicht und dennoch dabei keinen Widerspruch mit dem Gesetz von der festen elektrolytischen Action darbietet, ist vollkommen erklärlich. Alle Thatsachen und auch die Theorie, welche ich aufzustellen wagte, zeigen, dass der Act der Zersetzung dem Uebergang des elektrischen Stromes eine gewisse Kraft entgegensetzt; und dass dieser Widerstand mehr oder weniger leicht überwunden wird, in dem Maasse, als der zersetzende Strom eine grössere oder geringere Kraft besitzt, stimmt mit allen unseren Kenntnissen von dem elektrischen Wesen vollkommen überein.

996. Schon früher (947) habe ich bei der chemischen Einwirkung zwischen Zink und verdünnter Schwefelsäure zwei Theile unterschieden; den, welcher geradezu auf das Zink einwirkt und auf einmal Wasserstoff an dessen Oberfläche entwickelt, und den, welcher, indem er quer durch den vorhandenen Elektrolyt (in diesem Falle Wasser) eine Anordnung der chemischen Kräfte bewirkt, Sauerstoff aus demselben aufzunehmen sucht, es aber nicht vermag, bevor der darauf folgende elektrische Strom einen freien Durchgang haben und der Wasserstoff anderswo als am Zink ausgeschieden werden kann. Der elektrische Strom hängt gänzlich von diesem zweiten Theile ab. Allein wenn der Strom durch Begünstigung der elektrolytischen Action übergehen kann,

strebt er den ersten Theil zu verringern und den letzteren zu vergrössern.

997. Es ist also klar, dass, wenn gewöhnliches Zink in einer Volta'schen Kette angewandt wird, ein ungeheurer Verlust an der Kraft stattfindet, welche in die Gestalt eines elektrischen Stromes versetzt werden soll; eine Folgerung, die sehr einleuchten muss, wenn man bedenkt, dass viertehalb Unzen Zink, gehörig oxydirt, Elektricität genug in Umlauf setzen, um fast eine Unze Wasser zu zerlegen und 2400 Kubikzoll Wasserstoffgas zu [**237**] entwickeln. Dieser Kraftverlust findet nicht nur statt während der Zeit, dass die Elektroden der Batterie in Gemeinschaft stehen, wo er alsdann proportional ist der Wasserstoffmenge, die an der Oberfläche einer der Zinkplatten entwickelt wird, sondern er umschliesst auch die gesammte chemische Action, welche stattfindet, wenn die Enden der Säule noch nicht mit einander verbunden sind.

998. Dieser Verlust ist weit grösser beim gewöhnlichen Zink als bei reinem, wie Hr. *de la Rive* gezeigt hat*). Die Ursache hiervon ist, dass, wenn verdünnte Schwefelsäure auf gewöhnliches Zink einwirkt, Theilchen von dem etwa darin vorhandenen Kupfer, Blei, Cadmium und anderen Metallen an seiner Oberfläche entblösst werden, und dass diese, da sie mit dem Zink in Berührung stehen, kleine, sehr wirksame Volta'sche Ketten bilden, welche eine grosse Zerstörung des Zinks veranlassen, sowie eine grosse Entwicklung von Wasserstoff, scheinbar auf der Oberfläche des Zinks, in Wirklichkeit aber auf der Oberfläche dieser beigemengten Metalle. In demselben Verhältniss, da diese zur Entladung der Elektricität oder zur Rückführung derselben zu dem Zink dienen, verringern sie deren Vermögen zur Erzeugung eines Stromes, welcher eine grössere Strecke durch die Säure gehen und nur durch die Kupfer- oder Platinplatte, welche mit dem Zink zur Bildung einer Volta'schen Kette verbunden ist, entladen werden soll.

999. Alle diese Uebelstände werden vermieden durch Anwendung eines Zinkamalgams in der von Hrn. *Kemp* empfohlenen Weise**) oder durch Anwendung der amalgamirten Platten des Hrn. *Sturgeon* (863), welcher über die Anwendung derselben zu galvanischen Batterien sagt: »Wo es nicht

---

*) Quart. Journ. of Science, 1831, p. 388, oder Biblioth. universelle, T. 43 p. 391 (*Pogg.* Annal. Bd. XIX S. 221).

**) *Jameson*'s Edinburgh Journ. Oct. 1828.

auf die Zerbrechlichkeit und andere mit der Einverleibung des Quecksilbers zum Zink verknüpfte [238] Umstände ankommt, würde die Amalgamation der Zinkflächen bei galvanischen Batterien eine wichtige Verbesserung sein, denn das Metall hält weit länger vor und bleibt eine bedeutende Zeit, selbst mehrere Stunden lang glänzend; wesentlich Umstände bei der Anwendung dieses Apparats« *).

1000. Zink, auch unreines, so zubereitet, zersetzt das Wasser der verdünnten Säure nicht merklich, sondern hat eine solche Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass in dem Moment, wo es ein Metall, wie Kupfer oder Platin, das wenig oder keine Verwandtschaft hat, in der Säure berührt, einen kräftigen und ergiebigen elektrischen Strom erregt. Wahrscheinlich wirkt das Quecksilber dadurch, dass es vermöge seiner Flüssigkeit die Oberfläche in einen gleichmässigeren Zustand versetzt und zwischen einem Ort und dem anderen diejenigen kleinen Verschiedenheiten aufhebt, welche zur Bildung der (998) erwähnten kleinen Ketten nöthig sind. Wenn anfänglich in dem Verhältniss von Zink und Quecksilber eine Stelle der Oberfläche verschieden ist von einer anderen, so wird die Stelle, wo sich weniger Quecksilber befindet, zuerst angegriffen und in Folge der Auflösung von Zink bald in gleichen Zustand mit der anderen versetzt, so dass die ganze Platte auf der Oberfläche gleichförmig wird. Ein Theil derselben kann also nicht als Entlader für einen anderen wirken, und folglich ist die gesammte chemische Kraft auf das Wasser an seiner Oberfläche in demjenigen gleichmässigen Zustand (949), welcher, wiewohl er einen elektrischen Strom durch die Flüssigkeit zu einer anderen, als Entlader (950) dienenden Metallplatte zu erregen trachtet, doch keine Unregelmässigkeit darbietet, [239] durch die ein Theil mit geringeren Verwandtschaften für den Sauerstoff als Entlader für einen anderen wirken könnte. Zwei vortreffliche und wichtige Folgen ergeben sich aus diesem Zustand des Metalls. Die erste ist, dass für die Oxydation einer gewissen Menge Zink das volle Aequivalent von Elektricität erhalten wird, und die zweite, dass eine Batterie, erbaut

---

*) Hr. *Sturgeon* ist natürlich unbekannt mit der festen Elektricitätserzeugung durch chemische Action und führt in der That den Versuch als den strengsten Beweis gegen die chemische Theorie des Galvanismus an. Recent Exper. Res. p. 42 etc.

mit so zubereitetem Zink und geladen mit verdünnter Schwefelsäure, nur so lange thätig ist, als die Elektroden in Verbindung stehen, und sogleich zu wirken aufhören, sowie man diese Verbindung unterbricht.

1001. Ich hatte eine kleine Batterie von zehn Plattenpaaren solchergestalt aufgebaut und bin überzeugt, dass dergleichen Vorrichtungen sehr wichtig sein werden, besonders für die Entwicklung und Erläuterung der physikalischen Grundsätze dieses Instruments. Als Metalle wandte ich Platin und amalgamirtes Zink an, verbunden mit einander durch angelöthete Platindrähte; der ganze Apparat hatte die Form eines Becher-Apparats (Couronne des tasses). Die Flüssigkeit war verdünnte Schwefelsäure von dem specifischen Gewicht 1,25. Es fand keine Wirkung auf die Metalle statt, bevor die Elektroden in Verbindung gesetzt waren, und dann war die Wirkung auf das Zink nur proportional der Zersetzung in der Experimentirzelle; denn wenn der Strom hier verzögert wurde, ward er es auch in der Batterie, und es fand keine Vergeudung der Kräfte des Metalls statt.

1002. In Folge dieser Umstände blieb die Säure in den Zellen weit länger wirksam als gewöhnlich. In der That ward sie mit der Zeit nicht merklich schwächer; denn so lange das ihrer Einwirkung ausgesetzte Metall in dem gehörigen Zustand verblieb, behielt auch die Säure fast ihre anfängliche Stärke. Daraus entsprang dann eine Beständigkeit in der Wirkung, welche die mit gewöhnlichem Zink zu erlangende weit übertraf.

[**240**] 1003. Eine andere vortreffliche Folge ist, dass die Batterie während der Ruhezeit zwischen zwei Versuchen ihren anfänglichen, sehr wirksamen Zustand wieder erlangt. Ein in verdünnte Schwefelsäure eingetauchtes Plattenpaar von Platin und amalgamirtem Zink giebt bei der ersten Schliessung einen sehr mächtigen Strom, der aber gleich sehr viel an Kraft verliert und zuweilen bis auf ein Achtel oder Zehntel seiner anfänglichen Stärke herabsinkt (1036). Dieses rührt daher, dass die mit Zink in Berührung stehende Säure durch das gebildete Zink neutralisirt und so eine fortgesetzte schnelle Oxydation des Metalls gehindert wird. Bei gewöhnlichem Zink mischt die Gasentwicklung an dessen Oberfläche alle Flüssigkeit durch einander und bringt so frische Säure an das Metall, wodurch dann das daselbst gebildete Oxyd entfernt wird. Bei der Batterie von amalgamirtem Zink verbreitet sich nach

jeder Aufhebung des Stromes die Salzlösung dicht am Zink allmählich in die übrige, und bei Erneuerung des Contacts der Elektroden befinden sich die Zinkplatten unter den günstigsten Umständen zur Erzeugung eines schnellen und mächtigen Stromes.

1004. Auf den ersten Blick könnte man meinen, das amalgamirte Zink wirke wegen des auf seiner Oberfläche befindlichen Quecksilbers weit schwächer als gewöhnliches Zink. Dieses ist aber nicht der Fall. Als der elektrische Strom einer einfachen Kette von Platin und amalgamirtem Zink dem Strom einer anderen von Platin und nicht amalgamirtem Zink entgegengestellt ward, war der erstere sehr stark, wiewohl sich an dem amalgamirten kein Gas entwickelte, an dem unamalgamirten aber viel. Wenn ferner, wie *Davy* gezeigt hat*), amalgamirtes Zink mit nicht amalgamirtem in Berührung gesetzt und mit diesem in verdünnte Schwefelsäure oder eine andere erregende Flüssigkeit eingetaucht wird, ist das erstere positiv gegen [**241**] das letztere, d. h. der Strom geht von dem amalgamirten Zink durch die Flüssigkeit zu dem nicht amalgamirten. Er erklärt dieses, indem er annimmt, »der elektrische Charakter eines Metalls hänge nicht ab von einer innewohnenden und specifischen Eigenschaft, sondern von seinem besonderen Zustande, von jener Form der Aggregation, welche dasselbe zur chemischen Veränderung geschickt mache.«

1005. Die Vorzüglichkeit des amalgamirten Zinks hängt indess nicht von einer solchen Ursache ab, sondern ist eine sehr einfache Folge des Zustandes der mit demselben in Berührung stehenden Flüssigkeit; denn da das unamalgamirte Zink direct und für sich auf die Flüssigkeit wirkt, das amalgamirte aber nicht, neutralisirt das erste (durch das aus ihm gebildete Oxyd) die Säure an seiner Oberfläche, so dass der Process der Oxydation verzögert wird, während an der Oberfläche des amalgamirten Zinks das gebildete Oxyd augenblicklich durch vorhandene freie Säure entfernt wird, und die blanke Metallfläche immer bereit steht, mit voller Kraft auf das Wasser zu wirken. Hieraus dann seine grössere Wirksamkeit (1037).

1006. Der Gang zur Vervollkommnung der Volta'schen Batterie und ihrer Anwendung wird gegenwärtig offenbar ein

---

*) Philosoph. Transact. 1826, p. 405.

umgekehrter sein wie vor wenigen Jahren; denn statt die Anzahl der Platten, die Stärke der Säure und den ganzen Umfang des Instruments zu vermehren, wird man dasselbe mehr auf seinen anfänglichen Zustand von Einfachheit zurückzubringen haben, jedoch mit einer richtigeren Kenntniss und Anwendung der Principien, welche dessen Kraft und Wirksamkeit bedingen. Mit zehn Plattenpaaren können jetzt Zersetzungen bewirkt werden (417), die sonst 500 und 1000 Plattenpaare erforderten. Die Möglichkeit, geschmolzene Chloride, Jodide und andere Verbindungen nach dem zuvor (380 etc.) aufgestellten Gesetz zu zerlegen, und die Gelegenheit, mit Apparaten [**242**] wie die beschriebenen (789. 814 etc.) gewisse Producte ohne Verlust zu sammeln, macht es wahrscheinlich, dass die Volta'sche Säule ein nützliches und selbst ökonomisch technisches Instrument werde. Denn die Theorie lässt offenbar schliessen, dass man ein Aequivalent einer seltenen Substanz auf Kosten von drei oder vier Aequivalenten einer sehr gemeinen Substanz, z. B. Zink, werde erhalten können, und die Praxis scheint diese Erwartung zu rechtfertigen. Unter diesem Gesichtspunkt halte ich es für sehr wahrscheinlich, dass Platten von Platin oder Silber statt Platten von Kupfer mit Vortheil angewandt und selbst die mit der Auflösung des Kupfers und seiner Fällung auf das Zink (wodurch die elektromotorische Kraft des Zinks so sehr geschwächt wird) verknüpften Uebelstände vermieden werden können (1047).

Fig. 33.

4. Ueber den Widerstand eines Elektrolyts gegen elektrolytische Action und über Zwischenplatten.



Fig. 34.

1007. Den an der Zersetzungsstelle eintretenden Widerstand gegen die wirkende Kraft an dem Erregungsort habe ich bereits durch die möglichst einfache Form des Experiments erläutert (891. 910). Jetzt beabsichtige ich, die Effecte dieses Widerstandes allgemeiner zu untersuchen, jedoch mehr in praktischer Beziehung zu den Wirkungen und Erscheinungen der Volta'schen Batterie, als in der Absicht, jetzt eine strenge und physikalische Darstellung ihrer Natur zu liefern. Die allgemeine und hauptsächliche Ursache dieser Erscheinungen ist der Widerstand gegen die chemischen Zersetzungen; allein ausserdem wirken viele andere Umstände

mit ein (1034. 1040 etc.), von denen jeder genau untersucht worden sein muss, ehe eine richtige Erklärung gegeben werden kann.

1008. Da es zweckmässig sein wird, die Experimente in einer anderen Form zu beschreiben, als in welcher [**243**] sie angestellt wurden, so will ich beide Formen erst erläutern. Platten von Platin, Kupfer, Zink und anderen Metallen, drei Viertelzoll breit und drei Zoll lang, wurden durch angelöthete Platindrähte paarweise mit einander verbunden (Fig. 33), die Platten eines Paares waren gleich oder verschieden, wie es erfordert wurde. Die Platten wurden in Gläser (Fig. 34) gestellt, so dass sie einen Voltaschen Tassenkranz bildeten. Einfache Platten wurden angewandt, um die Reihe zu schliessen und mit einem Galvanometer oder einem Zersetzungsapparat oder mit beiden zu verbinden (899. 968 etc.). Wenn man nun Fig. 35 mit Fig. 36 vergleicht, kann die letztere als die einfachste Form von der ersteren angesehen werden, denn die Gefässe I, II, III der ersteren sind durch die Zellen I, II, III der letzteren vorgestellt und die Metallplatten *Z* und *P* in der ersteren durch ähnliche Platten *Z* und *P* in der letzteren.

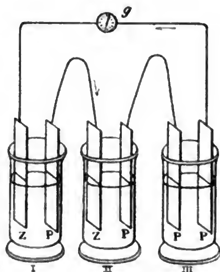


Fig. 35.

Der einzige Unterschied zwischen dem Apparat Fig. 35 und dem Trog Fig. 36 besteht darin, dass im ersteren die Berührungsfläche zwischen Metall und Säure doppelt so gross ist wie im letzteren.

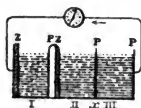


Fig. 36.

1009. Wenn die äusseren Platten der Vorrichtung Fig. 35 durch das Galvanometer metallisch mit einander verbunden sind, besteht das Ganze aus einer Batterie von zwei Paaren Zink-Platin-Platten, die einen Strom vorwärts treiben, welcher aber Wasser ohne Hülfe einer directen chemischen Verwandtschaft zersetzen muss, ehe er durch die Zelle III dringen, und folglich auch, ehe er circuliren kann. Diese Wasserzersetzung, welche sich dem Uebergang des Stromes widersetzt, kann nach Belieben als stattfindend an den Oberflächen der beiden die Elektroden

in der Zelle III bildenden Platinplatten oder an den beiden Oberflächen der die Zellen II und III (Fig. 36) scheidenden Platinplatte angesehen werden. Klar ist, dass, wenn diese Platte nicht vorhanden wäre, die Batterie aus zwei Plattenpaaren und zwei Zellen bestände und die günstigste Beschaffenheit zur Erzeugung [**244**] eines Stromes besässe. Die bei *x* eingeschaltete Platinplatte, an deren einer Seite Sauerstoff und an deren anderer Seite Wasserstoff entwickelt wird (d. h. wenn der zersetzende Strom übergeht), kann als die Ursache eines Hindernisses betrachtet werden, das aus der Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom entspringt, und ich habe sie daher gewöhnlich die Zwischenplatte (interposed plate) genannt.

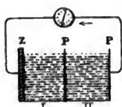


Fig. 37.

1010. Um die Umstände zu vereinfachen, wurde anfangs in allen Zellen verdünnte Schwefelsäure und als Zwischenplatten Platin angewandt, denn dann ist die anfängliche Intensität des Stromes, der sich zu bilden sucht, constant, indem er von der Kraft herrührt, mit welcher das Zink das Wasser zersetzt, und die widerstrebende Kraft der Zersetzung ist ebenfalls constant, da die Bestandtheile des Wassers bei ihrer Trennung an den Zwischenplatten

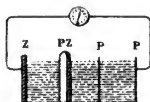


Fig. 38.

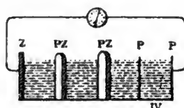


Fig. 39.

durch keine Verwandtschaft oder durch keine aus der Natur der Platte oder der umgebenden Flüssigkeit entspringende Action an den Elektroden (744) unterstützt werden.

1011. Als eine nur einfache Zink-Platin-Kette angewandt war, wurde der Strom durch Dazwischensetzung einer einzigen Platinplatte (Fig. 37) für alle praktischen Endzwecke gänzlich gehemmt; wenigstens zersetzte er kein Wasser mehr. Dieses stimmt vollkommen mit den zuvor gegebenen Ansichten (910. 917. 973). Denn da das ganze Resultat abhängt von dem Kampf (opposition) der Kräfte an den Orten der Elektricitätserregung und der Elektrozersetzung, und da an beiden Orten Wasser zersetzt werden muss, so lässt sich nicht erwarten,

dass das Zink eine so mächtige Anziehung zum Sauerstoff habe, um denselben nicht bloss dem mit ihm verbundenen Wasserstoff zu entreissen, sondern auch noch so viel Uebergewicht zu behalten, dass der Strom, nachdem er zu dem zweiten Zersetzungsort übergegangen, daselbst im Stande sei, noch eine zweite Trennung der Bestandtheile des [**245**] Wassers zu bewirken. Solch' ein Vorgang würde erfordern, dass die Anziehungskraft zwischen Zink und Sauerstoff unter diesen Umständen wenigstens doppelt so gross wäre als die Anziehungskraft zwischen dem Sauerstoff und Wasserstoff.

1012. Als zwei erregende Plattenpaare von Zink und Platin angewandt wurden, ward der Strom ebenfalls durch eine dazwischen gestellte Platinplatte für die Praxis gehemmt (Fig. 38). Anfangs war zwar eine sehr schwache Wirkung da, aber fast sogleich hörte sie auf. Ich werde von ihr und mehreren ähnlichen Effecten späterhin (1017) reden.

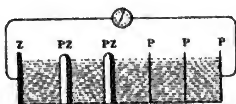


Fig. 40.

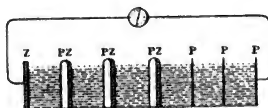


Fig. 41.

1013. Drei Plattenpaare von Zink und Platin (Fig. 39) waren im Stande, mit ihrem Strom eine eingeschaltete Platinplatte zu durchdringen und die Elektrolysirung des Wassers in der Zelle IV zu bewirken. Der Strom zeigte sich sowohl durch die fortdauernde Ablenkung des Galvanometers als durch die Blasen von Sauerstoff und Wasserstoff an den Elektroden in der Zelle IV. Also ist der angesammelte Kraftüberschuss dieser Zinkplatten, welche zur Zersetzung des Wassers thätig sind, zusammen genommen mehr als gleich der Kraft, mit welcher Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser verbunden sind, und er ist hinreichend, die Trennung dieser Bestandtheile zu bewirken.

1014. Den drei Plattenpaaren von Zink und Platin wurden nun zwei Zwischenplatten von Platin entgegen gesetzt, Fig. 40. Jetzt war der Strom gehemmt.

1015. Vier Plattenpaare von Zink und Platin wurden durch zwei dazwischen gesetzte Platinplatten neutralisirt. Fig. 41.

1016. Fünf Paare Zink und Platin mit zwei Zwischenplatten von Platin (Fig. 42) gaben einen schwachen Strom; es fand eine bleibende Ablenkung des Galvanometers und in den Zellen VI und VII eine Zersetzung statt. Allein der Strom war sehr schwach, sehr viel [**246**] schwächer, als wenn alle dazwischen befindlichen Platten fortgenommen und bloss die beiden äusseren beibehalten wurden; denn wenn sie sechs Zoll aus einander in eine Zelle gestellt wurden, gaben sie einen kräftigen Strom. Fünf erregende Plattenpaare mit zwei dazwischen gesetzten Hemmplatten gaben also einen Strom, gar nicht vergleichbar mit dem eines einzigen ungehemmten Plattenpaares.

1017. Ich habe bereits gesagt, dass ein sehr schwacher Strom überging, wenn die Kette zwei Plattenpaare von Zink und Platin und eine Zwischenplatte enthielt (1012). Ein ähnlicher schwacher Strom ging jedesmal über, und selbst wenn

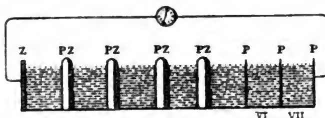


Fig. 42.

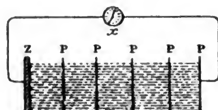


Fig. 43.

nur ein erregendes Plattenpaar mit vier Zwischenplatten von Platin angewandt wurde (Fig. 43), liess sich bei x ein Strom wahrnehmen, sowohl durch chemische Action auf eine Lösung von Jodkalium als auch durch das Galvanometer. Dieser Strom, glaube ich, rührt her von Elektricität, die bis unter die zur Zersetzung des Wassers erforderliche Intensität geschwächt worden ist (790. 984); denn Wasser kann eine Elektricität von so geringer Intensität vermöge einer ähnlichen Kraft leiten, wie sie die Metalle und die Kohle besitzen, wiewohl dasselbe eine Elektricität von höherer Intensität nicht ohne Zersetzung zu leiten vermag und ihr dann einen daraus erfolgenden Widerstand entgegensetzt. Bei einem elektrischen Strom unterhalb dieser Intensität wird wahrscheinlich eine Vermehrung der Anzahl der zwischengesetzten Platinplatten die Schwierigkeit der Leitung nicht erhöhen.

1018. Um eine Vorstellung von der mit Zusatz jeder Platinplatte steigenden Hemmkraft zu erhalten, wurden sechs

Volta'sche Plattenpaare und vier Zwischenplatten von Platin wie in Fig. 44 zusammengestellt. Es ging dann ein sehr schwacher Strom über (985. 1017). Wenn man eine der Zwischenplatten fortnahm, also nur drei beibehielt, ging ein etwas stärkerer Strom über. [**247**] Mit zwei Zwischenplatten wurde ein noch stärkerer Strom erhalten und mit einer einzigen ein recht starker. Indess war die Wirkung dieser Platten, genommen nach der Ordnung ihrer Dazwischensetzung, sehr ungleich, wie zu erwarten stand; denn die erste verzögerte den Strom mehr als die zweite, die zweite mehr als die dritte etc.

1019. Bei diesen Versuchen wurde sowohl amalgamirtes als nicht amalgamirtes Zink angewandt, allein im Allgemeinen mit gleichem Erfolg.

1020. Die eben beschriebenen Verzögerungs-Effecte wurden gänzlich geändert, wenn mit der Natur der Flüssigkeit

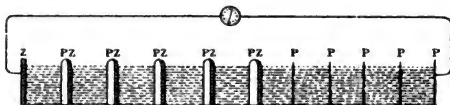


Fig. 44.

zwischen den Platten eine Veränderung vorgenommen wurde, sei es in den sogenannten Erregungs- oder in den Verzögerungs-Zellen. Wenn man z. B. die erregende Kraft ungeändert liess, nämlich nach wie vor reine verdünnte Schwefelsäure in den Erregungszellen anwandte, aber zu der Flüssigkeit in den Verzögerungszellen etwas Salpetersäure hinzusetzte, so wurde der Durchgang des Stromes sehr viel erleichtert. Wenn z. B. in dem Versuch mit einem erregenden Plattenpaare und einer Zwischenplatte (1011), Fig. 37, einige Tropfen Salpetersäure zu dem Inhalt der Zelle II hinzugesetzt wurden, ging der elektrische Strom mit bedeutender Stärke über (wiewohl er aus anderen Ursachen (1036. 1040) bald abnahm), und denselben guten Erfolg bewirkte die Salpetersäure bei Anwendung mehrerer Zwischenplatten.

1021. Dieses scheint eine Folge davon zu sein, dass die Schwierigkeit der Zersetzung des Wassers vermindert ist, wenn dessen Wasserstoff, statt frei ausgetrieben werden zu müssen, auf den Sauerstoff der Salpetersäure zur Bildung eines secun-

dären Products an der Kathode übertragen werden kann, wie hier (752). Denn gemäss den schon (913) ausgesprochenen Ansichten von dem elektrischen Strom und dessen Wirkung widersteht das Wasser nun nicht mehr der Zersetzung mit dem vollen [**248**] Betrag der aus der gegenseitigen Anziehung seines Sauerstoffs und Wasserstoffs entspringenden Kraft, sondern diese Kraft ist theilweise aufgewogen und folglich geschwächt durch die Anziehung des Wasserstoffs an der Kathode zu dem Sauerstoff der Salpetersäure daselbst, mit welchem es sich zuletzt verbindet, statt frei zu entweichen.

1022. Als ein wenig Salpetersäure in die erregenden Zellen gethan wurde, wurde der Durchgang des Stromes wiederum befördert, denn durch diesen Zusatz (906) wurde die Intensität des Stromes selbst erhöht. Als daher zugleich in die Erregungs- und in die Verzögerungs-Zellen etwas Salpetersäure geschüttet wurde, ging der Strom mit sehr beträchtlicher Stärke über.

1023. Bei Anwendung von verdünnter Salzsäure wurde ein Strom erzeugt und durchgelassen, der zwar den von der Schwefelsäure übertraf, dem von der Salpetersäure aber nicht gleich kam. Da die Salzsäure sich leichter zu zersetzen scheint als das Wasser (765) und da die Verwandtschaft des Zinks zum Chlor sehr kräftig ist, so liess sich erwarten, dass mit ihr ein stärkerer Strom als mit der verdünnten Schwefelsäure erhalten werde, und dass er auch leichter durchgehe, da die Zersetzung bei schwächerer Intensität eintritt (912).

1024. In Bezug auf die Wirkung dieser Zwischenplatten ist es nöthig zu bemerken, dass sie durchaus nicht von der Grösse der Elektroden oder von deren gegenseitiger Entfernung in der Säure abhängt, es sei denn, dass, wenn ein Strom übergehen kann, Veränderungen in ihnen den Uebergang desselben befördern oder verzögern. Denn wenn man den Versuch mit einer Zwischenplatte und einem erregenden Plattenpaar wiederholt (1011), Fig. 37, und statt der Zwischenplatte *P* zuweilen einen blossen Draht, zuweilen eine sehr grosse Platte anwendet (1008) und auch die Endplatten *Z* und *P* dahin abändert, dass man sie zuweilen sehr gross, zuweilen [**249**] aber bloss Drähte nimmt, so sind doch die Resultate den bereits beschriebenen gleich.

1025. Zur Erläuterung des Einflusses der Entfernung (der Platten) wurde ein Versuch mit zwei erregenden Plattenpaaren und einer Zwischenplatte so angestellt (1012), Fig. 38, dass

der Abstand zwischen den Platten in der dritten Zelle von der Dicke eines Blattes Fliesspapier bis zu sechs bis acht Zoll vergrössert werden konnte. Dennoch war der Erfolg in beiden Fällen derselbe; er war sichtbar nicht grösser, wenn die Platten bloss durch Papier getrennt waren, als wenn sie weit aus einander standen. Der Hauptwiderstand gegen den Strom hängt also nicht von der Quantität des dazwischen kommenden elektrolytischen Leiters ab, sondern von der Beziehung seiner Elemente zu der Intensität des Stromes oder zu der chemischen Natur der Elektroden und der umgebenden Flüssigkeiten.

1026. Wenn Schwefelsäure angewandt wurde, bewirkte eine Verstärkung derselben in einer der Zellen keine Veränderung in den Effecten. Sie bewirkte keine Verstärkung des Stromes in den Erregungszellen (908) und auch keinen leichteren Durchgang desselben durch die Zersetzungszellen.

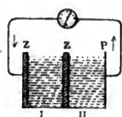


Fig. 45.

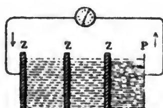


Fig. 46.

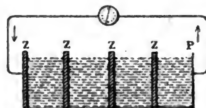


Fig. 47.

Allein wenn zu sehr schwacher Schwefelsäure ein paar Tropfen Salpetersäure hinzugesetzt wurden, dann stellte sich der eine oder andere Effect ein; und wie in einem Falle wie dieser, wo die Erregungs- oder Leitungswirkung eine directe Beziehung zu der Säure selbst besitzt, zu erwarten stand, erhöhte eine Verstärkung der Salpetersäure auch deren Kräfte.

1027. Jetzt wurde die Natur der Zwischenplatte geändert, um ihren Einfluss auf die Erscheinungen kennen zu lernen, und zuerst wurde das Platin durch amalgamirtes Zink ersetzt. Bei Anwendung eines erregenden Plattenpaares und einer solchen Zwischenplatte (Fig. 45) trat ein Strom ein, anscheinend ebenso stark, wie wenn [**250**] keine Zwischenplatte vorhanden gewesen wäre. Am Platin in der Zelle II und an der Seite des zweiten Zinks in der Zelle I entwickelte sich Wasserstoff; allein an der Seite des Zinks in der Zelle II und an dem Zink in der Zelle I erschien kein Gas.

1028. Als zwei amalgamirte Zinkplatten statt einer dazwischen gestellt wurden (Fig. 46), war der Strom zwar noch

kräftig, aber doch schon geschwächt. Mit drei Zwischenplatten von diesem Zink (Fig. 47) fand eine noch beträchtlichere Verzögerung statt, wiewohl noch ein guter Elektricitätsstrom überging.

1029. In der Meinung, die Wirkungslosigkeit des Zinks auf die verdünnte Säure sei die Ursache der Verzögerung, indem sie es nöthig mache, dass jede Platte, um Wasser zu zersetzen, etwas durch einen elektrischen Strom unterstützt werde, vermuthete ich, dass Platten von unamalgamirtem Zink einer solchen Unterstützung nicht bedürfen und dem Uebergang des Stromes kein solches Hinderniss in den Weg legen würden. Diese Erwartung verwirklichte sich vollkommen bei Anwendung von zwei oder drei unamalgamirten Platten. Der elektrische Strom ging so frei hindurch, wie wenn keine solchen Platten im Wege standen. Sie erzeugten keinen Widerstand, weil sie Wasser ohne den Strom zersetzen konnten, und der letztere brauchte nur einem Theil der Kräfte, die auch ohne ihn wirksam gewesen wären, Richtung zu geben.

1030. Nun wurden Zwischenplatten von Kupfer angewandt. Anfangs schienen sie keinen Widerstand zu veranlassen, allein nach wenigen Minuten hörte der Strom ganz auf. Dieses scheint davon herzurühren, dass die Flächen jenen besonderen Zustand annehmen (1040), vermöge dessen sie einen umgekehrten Strom zu erregen trachten. Denn wenn eine oder mehrere dieser Platten umgekehrt werden, was sich mittelst des Tassenkranzes (Fig. 35) leicht bewerkstelligen liess, wurde der Strom auf einige Augenblicke kräftig erneut und hörte dann [**251**] abermals auf. Platten von Platin und Kupfer, mit verdünnter Schwefelsäure zu einer Volta'schen Säule angeordnet, vermochten wegen dieser eigenthümlichen Gegenwirkung nicht länger als ein paar Minuten zu wirken.

1031. Alle diese Verzögerungseffecte, die sich durch Zersetzungen an Flächen äussern, zu denen die ausgeschiedenen Elemente eine grössere oder geringere oder gar keine Verwandtschaft haben, zeigen in allgemeiner, jedoch hübscher Weise die chemischen Beziehungen und den Ursprung des elektrischen Stromes, sowie den Balancirungszustand (balanced state) der Verwandtschaften an dem Erregungs- und Zersetzungsort. Auf diese Weise vermehren sie die Beweise zu Gunsten der Einerleiheit dieser beiden (Verwandtschaften). Denn sie beweisen den Antagonismus der chemischen Kräfte in dem elektro-motorischen Theil zu den chemischen

Kräften in dem eingeschalteten Theile; sie zeigen, dass der erstere elektrische Wirkungen erzeugt und dass der letztere sich diesen widersetzt; sie bringen die beiden in directe Relation; sie thun dar, dass jeder von ihnen den anderen bedingen kann, kehren anscheinend Ursache und Wirkung um und beweisen, dass die chemische und elektrische Action nur zweierlei Aeusserungen eines einzigen Wesens oder einer einzigen Kraft darstellen (916 etc.).

1032. Da Wasser und andere Elektrolyte unzersetzt (986) die Elektricität zu leiten vermögen, sobald nur die Intensität der Elektricität schwach genug ist, so ist ganz klar, dass man nicht in allen Fällen mit voller Wahrheit sagen könne, die Elektricität erzeuge bei ihrem Durchgang durch einen Elektrolyt jedesmal einen festen Zersetzungseffect. Allein die Elektricitätsmenge, welche in einer gegebenen Zeit durch einen Elektrolyt gehen kann, ohne eine Zersetzung zu bewirken, ist so klein, dass sie mit der zu einer mässigen Zersetzung erforderlichen keinen Vergleich aushält. Und bei einer Elektricität von grösserer als der zur Zersetzung erforderlichen Intensität [252] habe ich bis jetzt noch keine merkliche Abweichung von dem in der siebenten Reihe dieser Untersuchungen (783 etc.) entwickelten Gesetz der festen elektrolytischen Action aufgefunden.

1033. Ich kann diesen Abschnitt nicht verlassen, ohne noch der wichtigen Versuche des Hrn. *A. de la Rive* über die Wirkung der Zwischenplatten Erwähnung zu thun*). Da ich zu der Annahme geführt worden bin, dass dergleichen nur in sofern dem Durchgang des elektrischen Stromes einen Widerstand entgegensetzen, als sie zu neuen Zersetzungen Anlass geben, so hatte ich nicht nöthig, die von jenem Physiker beschriebenen besonderen Effecte in Betracht zu ziehen, und ich bin um so mehr geneigt davon abzustehen, als ich zugleich in die Ansichten von Sir *Humphry Davy***) über denselben Gegenstand und auch in die damit verknüpften von *Marianini****) und *Ritter*†) hätte eingehen müssen.

---

*) Annales de chim. et de phys. T. XXVIII p. 190 (*Pogg.* Ann. Bd. XV S. 98 und 122).

**) Philosoph. Transact. 1826, p. 413.

***) Annales de chim. et de phys. T. XXXIII p. 117. 119 etc.

†) Journ. de phys. T. LVII p. 349. 350.

5. Allgemeine Bemerkungen über die thätige Volta'sche Batterie.

1034. Wenn eine gewöhnliche Volta'sche Batterie in Thätigkeit gesetzt wird, so bringt ihre eigene Thätigkeit gewisse Effecte hervor, welche auf sie rückwirken und eine bedeutende Schwächung ihrer Kraft veranlassen. Dadurch wird sie in Bezug auf die Quantität des Effects, welchen sie hervorzubringen fähig ist, ein sehr wandelbares Instrument. Zum Theil sind diese Erscheinungen schon bekannt und verstanden; allein da ihre Wichtigkeit und die anderer damit zusammenhängender Resultate deutlicher werden wird [**253**] durch Beziehung auf die schon angegebenen Grundsätze und Erfahrungen, so habe ich es für nützlich gehalten, ihrer hier kurz zu erwähnen.

1035. Wenn die Batterie in Thätigkeit ist, bewirkt sie, dass solche Substanzen gebildet und mit den Platten in Berührung gestellt werden, welche ihre Kraft sehr schwächen oder gar einen Gegenstrom zu erzeugen trachten. Sir *Humphry Davy**) hält sie für hinreichend, die Erscheinungen an *Ritter*'s secundären Säulen, sowie die von Hrn. *A. de la Rive* beobachteten Wirkungen der Zwischenplatten zu erklären.

1036. Ich habe bereits bemerkt, dass die Kraft des Stromes dadurch in einigen Fällen bis auf ein Achtel oder Zehntel ihrer anfänglichen Stärke zurückgeführt werden kann, und habe Beispiele angeführt, wo die Störung sehr gross war (1003).

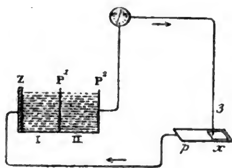


Fig. 48.

Bei einem Versuche, wo ein Volta-sches Paar und eine Zwischenplatte von Platin mit verdünnter Schwefelsäure in den Zellen (Fig. 48) angewandt ward, wurden die Verbindungsdrähte so geordnet, dass das Ende des Drahtes 3 nach Belieben auf ein mit Jodkalium-Lösung befeuchtetes Papier x oder geradezu auf die Platinplatte p daselbst gesetzt werden konnte. Wenn nach einiger Zeit, während welcher die Kette nicht geschlossen worden war, der Draht 3 auf das Papier gesetzt wurde, ergaben sich Anzeichen von einem Strome, eine Zersetzung trat ein und das Galvanometer

*) Philosoph. Transact. 1826, p. 413.

wich ab. Liess ich den Draht 3 das Metall bei p berühren, so ward ein verhältnissmässig starker plötzlicher Strom erzeugt, der das Galvanometer ergriff; aber er hielt nur einen Augenblick an, die galvanometrische Wirkung hörte auf, und wenn nun der Draht 3 auf das Papier bei x gesetzt wurde, traten keine Anzeichen von einer Zersetzung auf. Nach Aufhebung des Drahtes und gänzlicher Unterbrechung des Stromes für eine Weile nahm der Apparat wiederum seine anfängliche Stärke an, erforderte jedoch dazu [**254**] fünf bis zehn Minuten; und wenn dann, wie zuvor, der Contact zwischen 3 und p hergestellt wurde, erschien wiederum ein momentaner Strom und gleich darauf hörten anscheinend alle Effecte auf.

1037. Zuletzt war ich im Stande, diese Wirkung dem Zustande der die Zinkplatte in der Zelle I berührenden Flüssigkeitsschicht zuzuschreiben. Die Säure dieser Schicht wird augenblicklich durch das gebildete Oxyd neutralisirt; die Oxydation des Zinks kann demnach nicht mit der früheren Leichtigkeit vor sich gehen, und da so die chemische Action unterbrochen ist, wird mit ihr auch die Volta'sche Action geschwächt. Die Ruhezeit wird erfordert, damit diese Flüssigkeitsschicht verbreitet und durch andere Säure ersetzt werden konnte. Aus dem bedeutenden Einfluss dieser Ursache bei Versuchen mit einfachen Plattenpaaren von verschiedenen Metallen, mit denen ich einmal beschäftigt war, und aus der ungemeinen Sorgfalt, die zur Vermeidung desselben erforderlich war, kann ich nicht umhin, den Verdacht zu hegen und die Experimentatoren darauf aufmerksam zu machen, dass er häufiger, als sie es denken, störend einwirkt.

1038. Wenn man die Wirkung dieser Quelle der unregelmässigen Wirkung des Volta'schen Apparats bei zarten Versuchen erwägt, muss daran erinnert werden, dass es nur die sehr kleine, direct mit dem oxydirbaren Metall in Berührung stehende Portion der Flüssigkeit ist, welche in Bezug auf die Veränderung ihrer Natur betrachtet zu werden braucht; und diese Portion wird nicht leicht aus ihrer Lage an der Oberfläche des Metalls (582. 605) verdrängt, besonders wenn dieses Metall eine rauhe, unregelmässige Oberfläche hat. Zur Erläuterung dieses will ich einen merkwürdigen Versuch anführen. Eine polirte Platinplatte (569) wurde nur auf einen Augenblick in heisse concentrirte Schwefelsäure getaucht, dann in destillirtes Wasser, darin herumgeführt, herausgenommen [**255**] und trocken gewischt; darauf wurde sie in eine zweite Portion

destillirten Wassers getaucht, darin herumbewegt und abermals trocken gewischt; jetzt ward sie in eine dritte Portion destillirten Wassers getaucht, darin beinahe acht Secunden herumbewegt und nun, ohne Abwischen, in eine vierte Portion destillirten Wassers gebracht und fünf Minuten darin gelassen. Die beiden letzten Portionen Wasser wurden dann auf Schwefelsäure geprüft; die dritte zeigte keine merkbaren Spuren von dieser Säure, aber die vierte gab nicht nur sichtbare, sondern auch für die Umstände reichliche Anzeichen von derselben. Dieses Resultat zeigt genugsam, mit welcher Schwierigkeit die das Metall berührende Portion einer Flüssigkeit dasselbe verlässt; und da in der Volta'schen Kette die Berührung zwischen der Flüssigkeit und dem Metall so innig und vollkommen wie möglich sein muss, so ist leicht einzusehen, wie schnell und stark er sich durch die Masse der Flüssigkeit in der Zelle verändern und wie schwächend er auf die Kraft der Batterie einwirken muss.

1039. In der gewöhnlichen Volta'schen Säule kommt der Einfluss dieses Effects in allen Stärkegraden vor. Die Enden eines Trogs von zwanzig *Wollaston*'schen Plattenpaaren wurden mit dem Volta-Elektrometer Fig. 28 der siebenten Reihe dieser Untersuchungen (711) verbunden und nach fünf Minuten die Anzahl der Gasblasen, die in Folge der Wasserzersetzung von dem Ende der Röhre aufstiegen, aufgezeichnet. Ohne die Platten zu bewegen, wurde die Säure zwischen dem Kupfer und Zink mit einer Federfahne umgerührt. Sogleich entwickelten sich die Gasblasen rascher, fast doppelt so schnell wie vorher. Sehr einleuchtend ist, dass das Umrühren mit der Feder ein sehr unvollkommenes Mittel war, die Säure an den Platten in der Zelle auf ihren anfänglichen gleichmässigen Zustand zurückzuführen, und dennoch wurde dadurch die [256] Kraft der Batterie mehr als verdoppelt. Die anfängliche Wirksamkeit einer Batterie, die bekanntlich höher ist als die später anhaltende, ist fast gänzlich Folge des günstigen Zustandes, in welchem sich die mit den Platten in Berührung stehende Säure befindet.

1040. Eine zweite Ursache zur Schwächung der Volta-schen Batterie, entspringend aus ihrer eigenen Thätigkeit, liegt in dem ungewöhnlichen Zustand der Metalloberfläche, welcher, glaube ich, von *Ritter* *) zuerst beschrieben und

---

*) Journal de physique, T. LVII p. 349.

als das Wirkende seiner secundären Säulen bezeichnet, auch späterhin von *Marianini* und *A. de la Rive* so wohl untersucht ist. Unterhält man den Apparat Fig. 48 (1036) eine oder zwei Stunden lang in Thätigkeit, den Draht 3 dabei auf die Platte *p* gestellt, um dem Strom einen freien Durchgang zu gestatten, und unterbricht darauf den Contact auf zehn oder zwölf Minuten, so wird doch bei seiner Wiederherstellung nur ein schwacher Strom übergehen, bei weitem kein so starker, als man wohl erwartet hätte. Wenn man ferner P^1 und P^2 durch einen Metalldraht verbindet, geht von P^2 durch die Säure nach P^1 ein momentaner Strom über, also in umgekehrter Richtung zu dem, welchen die Wirkung des Zinks in dieser Vorrichtung erzeugt. Und nachdem dieses geschehen ist, vermag der Hauptstrom wieder wie anfangs durch das ganze System zu gehen, allein durch seinen Uebergang versetzt er wieder die Platten P^2 und P^1 in den früheren entgegen strebenden Zustand. Dieses ist im Allgemeinen die von *Ritter*, *Marianini* und *de la Rive* beschriebene Erscheinung. Sie leistet der Wirkung einer Säule einen sehr grossen Widerstand, besonders wenn diese aus einer kleinen Anzahl von Plattenpaaren besteht und ihr Strom durch viele Zwischenplatten gehen muss. Der Widerstand ist verschieden je nach der Flüssigkeit, in welche [**257**] die Zwischenplatten eingetaucht sind, nach der Stärke der Säule, nach der Zeit der Wirkung und besonders nach zufälligen Entladungen der Säule durch unachtsames Berühren oder Umkehren der Platten während der Versuche. Auf alle diese Umstände muss man sorgfältig achten, wenn man die Entstehung, Stärke und Veränderung des Volta'schen Stromes untersuchen will. Ihren Einfluss vermied ich in den bereits (1036 etc.) beschriebenen Versuchen dadurch, dass, ehe ich die von dem Zustand der die Zinkplatte berührenden Flüssigkeit abhängige Wirkung beobachtete, die Platten P^1 und P^2 in Berührung setzte, sowie auch durch andere Vorsichtsmaassregeln.

1041. Bei Verknüpfung eines Apparats von mehreren Platinplatten, wie der Fig. 43 (1017), mit einer Batterie, die einen Strom durchzutreiben vermochte, erhielt sie die zur Hervorbringung eines Gegenstromes erforderliche Kraft in sehr beträchtlichem Grade.

1042. Schwache und matte Entladungen dürfen niemals gleichzeitig mit starken und frischen in verschiedenen Zellen eines Troges oder in verschiedenen Trögen einer Batterie

angewandt werden. In allen Zellen muss die Flüssigkeit gleich sein, sonst unterstützen die Platten in den schwächeren Zellen nicht die in den stärkeren Zellen erzeugte und durch sie durchgelassene Elektricität, sondern verzögern ihren Durchgang. Jede so beschaffene Zinkplatte muss in der Zersetzungskraft unterstützt werden, ehe der Gesammtstrom zwischen ihr und der Flüssigkeit übergehen kann. Wenn z. B. in einer Batterie von fünfzig Plattenpaaren zehn der Zellen eine schwächere Ladung erhalten als die übrigen, so ist es ebenso, wie wenn zehn Zersetzungsplatten dem Uebergang des Stromes von vierzig erzeugenden Plattenpaaren entgegen gestellt würden (1031). Hieraus der namhafte Kraftverlust und dieses der Grund, warum, wenn die zehn Plattenpaare fortgenommen werden, die übrig bleibenden vierzig Paare stärker wirken als alle fünfzig.

[**258**] 1043. Fünf solcher Tröge, jeder von zehn Plattenpaaren, wurden vorgerichtet, vier von ihnen mit einer guten gleichmässigen Ladung von Säure und die fünfte mit der theilweis neutralisirten Säure einer gebrauchten Batterie. Nachdem sie richtig geordnet und mit einem Volta-Elektrometer (711) verbunden worden, lieferten die sämmtlichen fünfzig Plattenpaare 1,1 Kubikzoll Sauerstoff und Wasser in einer Minute. Als aber einer der Verbindungsdrähte fortgenommen wurde, so dass nur vier Tröge die Batterie ausmachten, erzeugten diese mit demselben Volta-Elektrometer und in derselben Zeit 8,4 Kubikzoll Gas. Fast sieben Achtel von der Kraft der vier Tröge war also durch deren Verknüpfung mit dem fünften Trog verloren gegangen.

1044. Nach diesem Gebrauche wurde dieselbe Batterie mit einem Volta-Elektrometer (711) so verbunden, dass durch ein rasches Wechseln der Verbindungsdrähte der Strom der ganzen Batterie oder eines Theils von ihr nach einander eine gegebene Zeit lang durch das Instrument geleitet werden konnte. Die ganze Batterie entwickelte in einer halben Minute 0,9 Kubikzoll Sauerstoff und Wasserstoff; die vierzig Platten entwickelten in derselben Zeit 4,6 Kubikzoll. Darauf entwickelten in einer halben Minute die sämmtlichen Platten 1,0 Kubikzoll, dann die zehn schwach geladenen 0,4 Kubikzoll und endlich wieder die sämmtlichen 1,5 Kubikzoll. Diese Resultate zeigen genugsam den schädlichen Einfluss der Verknüpfung starker und schwacher Ladungen zu e i n e r Batterie*).

---

*) Die allmähliche Zunahme der Wirkung sämmtlicher fünfzig Plattenpaare rührte davon her, dass bei dem Durchgang des Stromes

1045. Aus ähnlichem Grunde muss die Verknüpfung von starken und schwachen Plattenpaaren sorgfältig vermieden werden. Ein Plattenpaar von Kupfer und Platin [259] mit einem Plattenpaar von Zink und Platin übereinstimmend in verdünnte Schwefelsäure getaucht, hemmte die Wirkung des letzteren, und selbst zwei solcher Paare, fast ebenso stark als eine Zwischenplatte von Platin (1011), oder wie wenn das Kupfer selbst Platin gewesen wäre. In der That wurde es eine zersetzende Zwischenplatte und deshalb mit dem Platin statt eines unterstützenden ein verzögerndes Paar.

1046. Eine Umkehrung der Platten in der Batterie, zufällig oder nicht, hat einen ungemein schädlichen Einfluss. Nicht bloss, dass die umgekehrten Platten einen Gegenstrom zu erzeugen vermögen, sondern auch sie wirken hemmend als indifferente Platten und verlangen an ihrer Oberfläche die Vollziehung einer Zersetzung übereinstimmend mit dem Lauf des Stromes, ehe dieser übergehen kann. Sie widersetzen sich also dem Strom zunächst, wie es Platin als Zwischenplatten thun würde (1011 bis 1018), und fügen eine Widerstandskraft als Volta'sche Gegenplatten hinzu. Ich finde, dass, wenn man in einer Reihe von vier Plattenpaaren aus Zink und Platin in verdünnter Schwefelsäure eins derselben umkehrt, dadurch fast die Kraft des Ganzen aufgehoben wird.

1047. Es giebt noch manche andere Ursachen zur Rückwirkung, Verzögerung und Unregelmässigkeit in der Volta'schen Batterie. Unter ihnen ist die nicht ungewöhnlichste die Fällung des Kupfers auf das Zink in der Zelle, auf deren Schädlichkeit bereits früher (1006) aufmerksam gemacht wurde. Ihr Interesse ist indess wohl nicht gross genug, um eine weitere Verlängerung dieser mehr auf die Theorie als auf die praktische Anwendung der Volta'schen Säule gerichteten Abhandlung zu rechtfertigen.

Zusatz. — Viele der Ansichten und Versuche in dieser Reihe meiner Experimental-Untersuchungen berichtigen und erweitern, wie man sehen wird, die Theorie der elektro-chemischen Zersetzung, welche ich in der fünften und siebenten Reihe gegeben habe. Die Ausdrücke, [260] welche ich jetzt ändern würde, sind die in Bezug auf die Unabhängigkeit der entwickelten Elemente zu den Polen oder Elektroden und die

---

durch den schwach geladenen Trog die Temperatur und damit auch die erregende Kraft der Flüssigkeit daselbst erhöht wurde.

Beziehung ihrer Entwicklung zu gänzlich inneren Kräften (524. 537. 661). Die gegenwärtige Abhandlung zeigt meine Ansichten vollständig und ich verweise dieserhalb auf die §§ 891. 904. 910. 917. 918. 947. 963. 1007. 1031 u. s. w. Ich hoffe, dieser Zusatz möge vor der Hand als Berichtigung für hinlänglich erachtet werden. Eine Revision der ganzen Theorie von der elektro-chemischen Zersetzung möchte ich lieber aufschieben, bis ich klarer einsehe, wie die in Rede stehende Kraft manchmal als verbunden mit Körpertheilchen, denen sie chemische Anziehung verleiht, manchmal dagegen als freie Elektricität zu erscheinen vermag (433. 957).

Royal Institution, 31. März 1834.

Anmerkungen.

Nachdem *Faraday* im Juni 1833 der Royal Society die fünfte Reihe seiner Experimentaluntersuchungen vorgelegt hatte, folgte die sechste im November desselben Jahres. Sie bezieht sich ausschliesslich auf jene wichtigen Erscheinungen der langsamen Verbrennung explosionsfähiger Gase bei Gegenwart von Metallen. Ohne diese eingehende Untersuchung wäre der Autor nicht im Stande gewesen, die fundamentalen Gesetze der Elektrolyse mit Sicherheit zu verfolgen. Die in § 626 ff. gebrachte theoretische Betrachtung ist durchweg originell und zudem wird der Leser durch die Fülle wohlersonnener Versuche überrascht.

Die siebente Reihe ward schon im December 1833 abgeschlossen. Sie ist das Fundament unserer heutigen Lehre von der Elektrolyse. Ein Blick auf § 869 wird solches bestätigen. — Selbstverständlich wird manchen Versuchen heute eine andere Deutung gegeben werden müssen, doch verzichten wir hier auf jedes Eingehen in die zahlreichen Einzelheiten; ist doch mit *Faraday* die gesammte Schreibweise und mithin auch die Auffassung in der Chemie verändert worden. Die neuen Erkenntnisse über die Dissociation der Salzlösungen und der verdünnten Säuren haben alle Anschauungen *Faraday's* erweitert, vertieft und vereinfacht. Es ist fast wunderbar, dass *Faraday's* vortreffliche Terminologie sich auch heute noch, mit wenigen, jedoch wesentlichen Aenderungen, brauchbar gezeigt hat. Für das Gesetz der »festen elektrolytischen Action« tritt *Faraday* mit grosser Entschiedenheit ein, und seine Ueberzeugung von der fundamentalen Bedeutung, Wichtigkeit und Richtigkeit desselben ist nicht einmal durch die von ihm selbst mit grosser Mühe und Gewissenhaftigkeit ausgeführte Versuchsreihe erschüttert worden, die jenem Gesetze

strikte widersprach und die in der achten Reihe gebracht wird. — Im März 1834 ist die letztere abgeschlossen worden. Sie enthält mehrfach hoch interessante Gedanken, — wir wollen nur die §§ 869, 916, 918, 949 und 957 hervorheben —, und auch die subtilen Versuche zur Frage, ob Elektrolyte auch metallisch leiten können. Die Abschnitte 966—988 sind wohl sämmtlich mit Irrthümern behaftet, die später durch Verfeinerung der Versuchsmethoden als solche erkannt worden sind. Immerhin verdanken wir keinem Anderen als *Faraday* die Unterscheidung der beiden Arten von Leitung, der metallischen und der elektrolytischen, und das bleibt sein ungetrübtes Verdienst. Giebt es doch heute noch Physiker, die den Glauben an eine wenn auch noch so geringe metallische Leitung der Elektrolyte festhalten, geradeso wie auch *Faraday* diese Leitfähigkeit für so gering hielt, dass er sein Gesetz der Elektrolyse aufrecht erhielt. Die Unfähigkeit der Elektrolyte, metallisch, d. h. ohne zersetzt zu werden, die Elektricität fortzuleiten, hat in jüngster Zeit nachdrücklich *Ostwald* dargethan. Charakteristisch ist der § 1032, der vollkommen den Widerspruch kennzeichnet, und noch schlimmer spräche der § 988 gegen *Faraday*'s Gesetz der festen elektrolytischen Action. Auf Grund dieser durchaus logischen Auseinandersetzungen wäre man berechtigt, einen Zweifel zu hegen entweder hinsichtlich der Allgemeinheit des Gesetzes oder hinsichtlich der Richtigkeit einer angeblich experimentell begründeten Ausnahme. Erst *Helmholtz* hat den Irrthum aufgedeckt, indem er nachwies, dass die bei geringen Stromstärken genau nach *Faraday's* Gesetz ausgeschiedene Gasmenge sich der Beobachtung entzieht, indem sie bis an die andere Elektrode diffundirt und mit dem daselbst vorhandenen Educt sich wieder verbindet.

Der Schlussabschnitt lässt erkennen, dass *Faraday* das *Ohm*'sche Gesetz nicht kannte oder nicht anzuwenden und zu verwerthen wusste, obwohl es schon fünf Jahre vorher den Physikern dargebracht war. Die streng mathematische Form, in der *Ohm* schrieb, mochte die Entdeckung dem nur wenig mathematisch gebildeten Autodidakten unzugänglich machen. Trotzdem wird der Leser durchweg die Denkgewandtheit unseres genialen Forschers bewundern. In den rein experimentellen Auseinandersetzungen blickt neben einem gewissen Selbstbewusstsein und neben der Begeisterung für seine Aufgaben eine weitgehende Bescheidenheit hindurch und das

Streben, stets den Forschungen Anderer gerecht zu werden. Bewundernswerth sind die Constructionen des Voltameters, die Unterscheidung primärer und secundärer Educte der Zersetzung, die erst in allerletzter Zeit durch *Le Blanc* anders gedeutet wurden, die scharfsinnigen Ueberlegungen hinsichtlich der absoluten mit den Atomen verbundenen Elektricitätsmengen und endlich die Polemik gegen die Contacttheorie, die zwar den Streit nur von neuem entbrennen liess, aber doch Gesichtspunkte aufstellte, die erst in unserem Decennium den vollständigsten Sieg errangen.

Inhalt.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.



Nr. 40. **A. L. Lavoisier u. P. S. de Laplace,** Zwei Abhandlungen über die Wärme. (Aus den Jahren 1780 u. 1784.) Herausg. v. J. Rosenthal. Mit 13 Figuren im Text. (74 S.) ℳ 1.20.

» 44. Das Ausdehnungsgesetz der Gase. Abhandlungen von **Gay-Lussac, Dalton, Dulong u. Petit, Rudberg, Magnus, Regnault.** (1802-1842.) Herausg. von W. Ostwald. Mit 33 Textfiguren. (213 S.) ℳ 3.—.

» 52. **Aloisius Galvani,** Abhandlung üb. d. Kräfte der Electricität bei der Muskelbewegung. (1791.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. Mit 21 Fig. auf 4 Taf. (76 S.) ℳ 1.40.

» 53. **C. F. Gauss,** Die Intensität der erdmagnetischen Kraft auf absolutes Maass zurückgeführt. In der Sitzung der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen am 15. December 1832 vorgelesen. Herausgegeben von E. Dorn. (62 S.) ℳ 1.—.

» 54. **J. H. Lambert,** Anmerkungen und Zusätze zur Entwerfung der Land- und Himmelscharten. (1772.) Herausgegeben von A. Wangerin. Mit 21 Textfiguren. (96 S.) ℳ 1.60.

» 55. **Lagrange u. Gauss,** Abhandlungen über Kartenprojection. (1779 u. 1822.) Herausgegeben von A. Wangerin. Mit 2 Textfiguren. (102 S.) ℳ 1.60.

» 56. **Ch. Blagden,** Die Gesetze der Überkaltung und Gefrierpunkts-erniedrigung. 2 Abhandlungen. (1788.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. (49 S.) ℳ —.80.

» 57. **Fahrenheit, Réaumur, Celsius,** Abhandlungen über Thermometrie. (1724, 1730—1733, 1742.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. Mit 17 Fig. im Text. (140 S.) ℳ 240.

» 59. **Otto von Guericke's** neue »Magdeburgische« Versuche über den leeren Raum. (1672.) Aus dem Lateinischen übersetzt und mit Anmerkungen herausgegeben von Friedrich Dannemann. Mit 15 Textfiguren. (116 S.) ℳ 2.—.

» 61. **G. Green,** Ein Versuch, die mathematische Analysis auf die Theorieen der Elektricität und des Magnetismus anzuwenden. (Veröffentlicht 1828 in Nottingham.) Herausgegeben von A. v. Oettingen und A. Wangerin. (140 S.) ℳ 1.80.

» 63. **Hans Christian Oersted** und **Thomas Johann Seebeck,** Zur Entdeckung des Elektromagnetismus. (1820—1821.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. Mit 30 Textfiguren. (83 S.) ℳ 1.40.

» 69. **James Clerk Maxwell,** Über Faraday's Kraftlinien. (1855 u. 1856.) Herausgegeben von L. Boltzmann. (130 S.) ℳ 2.—.

» 70. **Th. J. Seebeck,** Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. (1822—1823.) Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Mit 33 Textfiguren. (120 S.) ℳ 2.—.

» 76. **F. E. Neumann,** Theorie der doppelten Strahlenbrechung, abgeleitet aus den Gleichungen der Mechanik. (1832.) Herausgegeben von A. Wangerin. (52 S.) ℳ —.80.

» 79. **H. Helmholtz,** Zwei hydrodynamische Abhandlungen. I. Über Wirbelbewegungen. (1858.) — II. Über discontinuirliche Flüssigkeitsbewegungen. (1868.) Herausgegeben von A. Wangerin. (80 S.) ℳ 1.20.

» 80. —— Theorie der Luftschwingungen in Röhren mit offenen Enden. (1859.) Herausgegeben von A. Wangerin. (132 S.) ℳ 2.—.

» 81. **Michael Faraday,** Experimental-Untersuchungen über Elektricität. I. u. II. Reihe. (1832.) Mit 41 Figuren im Text. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (96 S.) ℳ 1.50.

» 86. —— —— III. bis V. Reihe. (1833.) Mit 15 Figuren im Text. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (104 S.) ℳ 1.60.

» 87. —— —— VI. bis VIII. Reihe. (1834.) Mit 48 Figuren im Text. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (180 S.) ℳ 2.60.